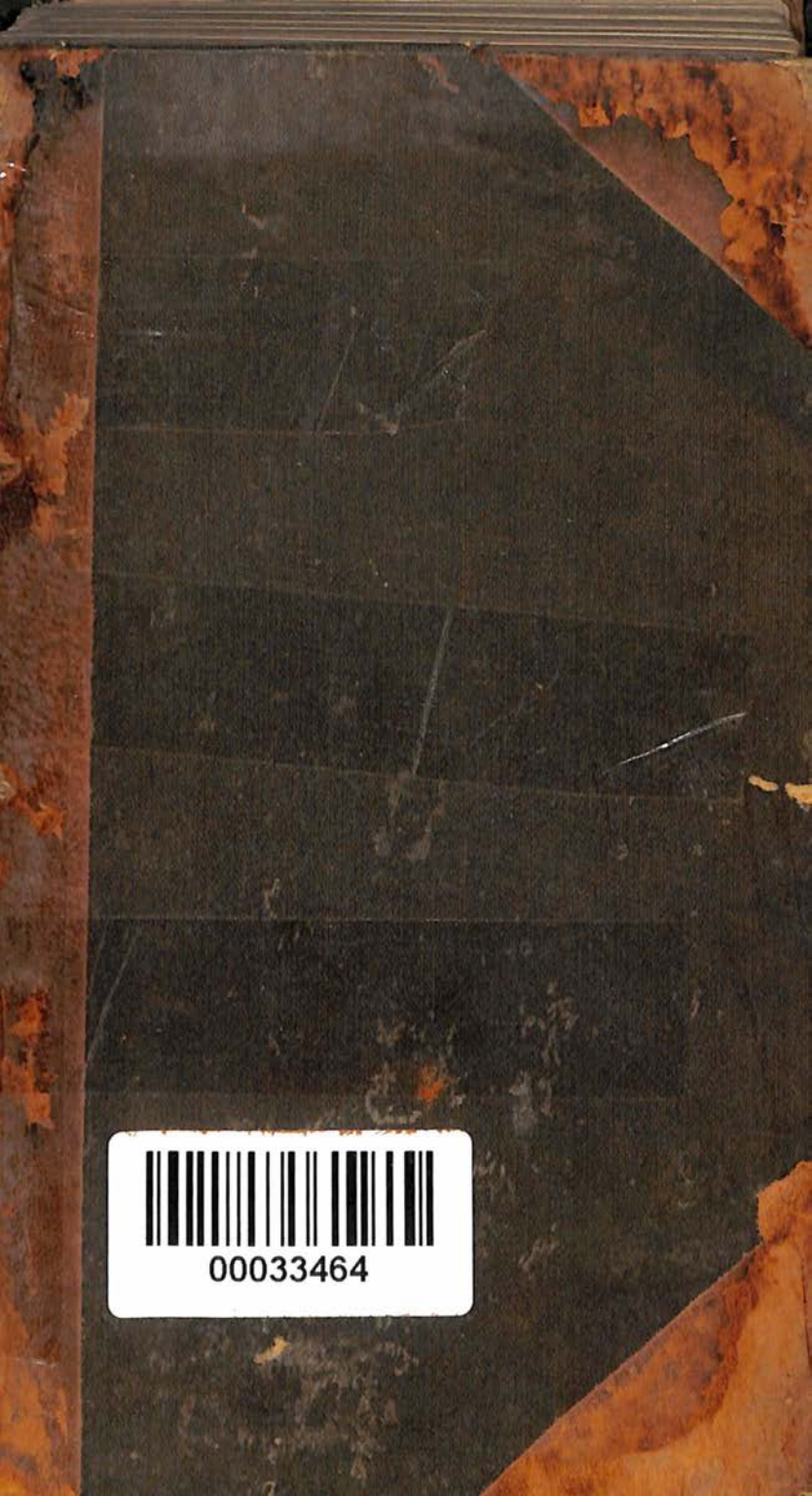

00033464

BOMBAY BRANCH

OF THE

Royal Asiatic Society.

Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 21 October, 2015

Handbuch

der

analytischen Chemie

33464
ac

von

Heinrich Rose.

Berlin 1829.
bei Ernst Siegfried Mittler.

R./Geo. 54 S 102
R 05/11
33464
00033464

Vorrede.

Die Forderungen, welche man an ein Handbuch der analytischen Chemie machen kann, sind so verschiedenartig, dafs es mir bei einer Ausarbeitung desselben schwer schien, allen zu entsprechen. Ich machte es mir daher nur zum Hauptzweck, das Werk so auszuarbeiten, dafs es denen, welche hinreichende Kenntnisse in der Chemie besitzen, als Leitfaden bei chemisch-analytischen Untersuchungen dienen kann.

Die erste Abtheilung enthält eine Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen. Ich habe darin nur von der Auffindung der häufiger vorkommenden Substanzen geredet, nicht nur, weil diese von gröfserem Interesse sind, als die seltenen, sondern vorzüglich, weil die Beschreibungen des Ganges der Untersu-

chungen würden zu undeutlich geworden sein, wenn man hätte annehmen wollen, dafs in den zu untersuchenden Verbindungen alle mögliche Bestandtheile enthalten sein können. Da von den seltener vorkommenden Substanzen das Verhalten gegen Reagentien in den Lehrbüchern der Chemie, namentlich in dem von Berzelius, angegeben ist, so wird jeder, der schon in den qualitativen Untersuchungen der häufiger vorkommenden Substanzen hinlänglich geübt ist, auch die seltenen ohne Schwierigkeit auffinden können, wenn er seine Untersuchung darauf richtet.

Die zweite Abtheilung enthält eine Anleitung zu quantitativen Analysen. Jeder der einfachen Stoffe, Sauerstoff ausgenommen, bildet darin einen eignen Abschnitt. In jedem derselben ist zuerst die quantitative Bestimmung des einfachen Stoffes und seiner Verbindungen mit Sauerstoff beschrieben worden; darauf folgt die Trennung des Stoffes oder der Sauerstoffverbindungen desselben von denen, die in allen vorhergehenden Abschnitten abgehandelt worden sind. Den Anfang machen die einfachen Körper, welche, mit Sauerstoff verbunden, Basen bilden; nach diesen folgen dann die, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Diese Anordnung schien

mir am zweckmäfsigsten, damit man ohne grofse Schwierigkeiten schnell den Gang der Untersuchung finden kann, den man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse zu wählen hat. Nur an wenigen Stellen bin ich, um Wiederholungen zu vermeiden, von dieser Einrichtung abgewichen. Durch diese Anordnung ist es möglich gewesen, die Untersuchungen der in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Substanzen beim Kiesel, die aller einfachen und zusammengesetzten künstlichen oder in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen beim Schwefel, die fast aller Gasarten beim Wasserstoff abzuhandeln. Um das Nachschlagen noch mehr zu erleichtern, ist dem Werke ein Register zugefügt worden.

Die Beschreibung der praktischen Handgriffe, welche bei analytischen Untersuchungen angewandt werden, sind fast gänzlich übergangen worden. Die Einführung der meisten dieser Handgriffe und die wichtigsten Verbesserungen derselben verdankt man Berzelius, welcher sie in dem vierten Theile seines Lehrbuches der Chemie, mit dessen Uebersetzung Herr Professor Wöhler jetzt beschäftigt ist, ausführlich beschrieben hat. Es schien mir daher unnöthig, sie in diesem Handbuche aufzuführen. Nur an einigen Stellen sind durch

Holzschnitte einige Apparate abgebildet worden, welche bei quantitativen Analysen angewandt werden.

Die chemische Nomenclatur ist ganz dieselbe, deren sich Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie bedient.

Berlin, im August 1829.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

Seite.

Erster Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser löslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile aber nicht zu den seltenen gehören . . . . . 4. bis 79.

Zweiter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen . . . 80. — 89.

Dritter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser oder in Säuren entweder ganz unlöslich, oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen . . . . . 89. — 92.

Vierter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser leicht löslich sind . . . . . 92. — 106.

Fünfter Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich im Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich sind . . . . . 106. — 116.

Sechster Abschnitt. Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind . . . . . 116. — 119.

Siebenter Abschnitt. Anleitung zur Auffindung einiger Substanzen, von denen in den vorhergehenden Abschnitten nicht die Rede gewesen ist . . . . . 119. — 132.

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu quantitativen Analysen.

I. Kalium . . . . . 136. bis 139.

II. Natrium . . . . . 139. — 140.

		Seite.
III.	Lithium	140. bis 143.
IV.	Baryum	143. — 144.
V.	Strontium	144. — 147.
VI.	Calcium	147. — 154.
VII.	Magnesium	155. — 163.
VIII.	Aluminium	163. — 171.
IX.	Beryllium	171. — 173.
X.	Yttrium	173. — 174.
XI.	Cerium	174. — 175.
XII.	Zirconium	175. — 177.
XIII.	Mangan	177. — 187.
XIV.	Eisen	187. — 209.
XV.	Zink	209. — 218.
XVI.	Kobalt	218. — 228.
XVII.	Nickel	228. — 235.
XVIII.	Cadmium	235. — 237.
XIX.	Blei	237. — 241.
XX.	Wismuth	241. — 244.
XXI.	Uran	244. — 248.
XXII.	Kupfer	248. — 254.
XXIII.	Silber	254. — 257.
XXIV.	Quecksilber	257. — 271.
XXV.	Rhodium	271. — 275.
XXVI.	Palladium	275. — 277.
XXVII.	Iridium	277. — 278.
XXVIII.	Osmium	278. — 285.
XXIX.	Platin	285. — 299.
XXX.	Gold	299. — 303.
XXXI.	Zinn	304. — 309.
XXXII.	Titan	309. — 317.
XXXIII.	Antimon	317. — 331.
XXXIV.	Wolfram	331. — 333.
XXXV.	Molybdän	333. — 335.
XXXVI.	Chrom	335. — 343.
XXXVII.	Arsenik	343. — 358.
XXXVIII.	Tellur	358. — 361.
XXXIX.	Selen	361. — 369.
XL.	Schwefel	369. — 397.
XLI.	Phosphor	397. — 419.
XLII.	Kiesel	419. — 456.
XLIII.	Tantal	456. — 460.
XLIV.	Kohle	460. — 483.
XLV.	Bor	483. — 488.
XLVI.	Fluor	488. — 506.
XLVII.	Chlor	506. — 524.
XLVIII.	Brom	524. — 526.
XLIX.	Jod	526. — 528.
L.	Stickstoff	528. — 541.
LI.	Wasserstoff	541. — 594.

Erste Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

Diese erste Abtheilung soll einen Leitfaden enthalten, die Bestandtheile in häufiger vorkommenden Verbindungen blofs ihrer chemischen Natur, nicht ihrer Menge nach, aufzufinden. In den ersten drei Abschnitten dieser Abtheilung soll eine Anleitung gegeben werden, die Bestandtheile von Verbindungen aufzufinden, wenn diese nur aus einer Base und einer Säure, oder aus einem Metalle und einem nicht metallischen Körper bestehen; sie sind vorzüglich für Anfänger geschrieben, die sich in chemisch-analytischen Untersuchungen zu ihrer eignen Belehrung üben wollen, und deshalb zuerst mit Substanzen, die jene einfache Zusammensetzung haben, Versuche anstellen müssen. In den folgenden Abschnitten dagegen ist eine vollständige Anleitung enthalten, die verschiedenen chemischen Bestandtheile in einfacheren oder in zusammengesetzteren Verbindungen zu entdecken. Nur diese Anleitung, bei welcher das, was in den ersten Abschnitten angeführt worden ist, als bekannt vorausgesetzt wird, dient dazu, um unorganische Substanzen, deren Bestandtheile man nicht kennt, und welche nicht zu den sehr seltenen gehören, qualitativ zu untersuchen.

Erster Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser löslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter den folgenden befinden.

Basen:

1. Kali.
2. Natron.
3. Ammoniak.
4. Baryterde.
5. Strontianerde.
6. Kalkerde.
7. Talkerde.
8. Thonerde.
9. Manganoxydul.
10. Zinkoxyd.
11. Kobaltoxyd.
12. Nickeloxyd.
13. Eisenoxydul.
14. Eisenoxyd.
15. Cadmiumoxyd.
16. Bleioxyd.
17. Wismuthoxyd.
18. Kupferoxyd.
19. Silberoxyd.
20. Quecksilberoxydul.
21. Quecksilberoxyd.
22. Goldoxyd.
23. Zinnoxydul.
24. Zinnoxyd.
25. *Antimonoxyd.*

Säuren und *nicht metallische Körper.*

1. Schwefelsäure.
2. Salpetersäure.
3. Phosphorsäure.
4. *Arseniksäure.*
5. Borsäure.
6. Kohlensäure;

oder die Verbindung enthält statt einer Säure

7. Chlor
8. Fluor
9. Schwefel

} verbunden mit einem Metalle der genannten Basen.

I. *Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.*

A. Man macht die concentrirte Auflösung der zu untersuchenden Substanz im Wasser etwas sauer. Am besten geschieht dies durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure; nur wenn Silberoxyd, oder Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, dafs dann beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure. Zu der Auflösung setzt man so viel mit Schwefelwasserstoffgas so stark wie möglich gesättigtes Wasser hinzu, dafs die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Entsteht dadurch keine Fällung, so ist die Base eine von No. 1. bis No. 13., entsteht hingegen eine Fällung, so gehört sie zu den Basen von No. 14. bis No. 25.; und sie ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd.

Ist die, durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von No. 16. bis No. 22., also entweder Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man setzt zu einem kleinen Theile der aufgelösten Verbindung Ammoniak. Wird sie davon intensiv blau gefärbt, ohne dafs, wenn ein Uebermaafs von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd.

Man verdünnt einen Theil der sehr concentrirten Auflösung der Verbindung mit vielem Wasser. Entsteht dadurch eine milchichte Trübung, so ist die Base Wismuthoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch Verdünnung mit vielem Wasser nicht verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Diese beiden Basen unterscheidet man durch folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung der Verbindung setzt man einen oder höchstens einige Tropfen caustischen Ammoniaks. Entsteht dadurch ein intensiv schwarzer Niederschlag, der durch kein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak wieder aufgelöst, sondern nur dadurch minder schwarz gefärbt wird, oder entsteht durch Ammoniak, wenn die Auflösung sehr sauer ist, ein grauer im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxydul.

Entsteht hingegen in der Auflösung durch einen oder höchstens einige Tropfen caustischen Ammoniaks ein brauner Niederschlag, der durch einen etwas gröfseren Zusatz von Ammoniak leicht verschwindet, oder entsteht in der sauren Auflösung durch Ammoniak kein Niederschlag, so ist die Base Silberoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von caustischem Kali im Uebermaafs. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd.

Man setzt zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, sich als metallisches Gold zu erkennen giebt, so ist die Base Goldoxyd.

Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchicht weifs, so ist die Base Eisenoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base entweder Zinnoxyd oder Cadmiumoxyd. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man wasserstoffschwefliges Schwefelammonium (ist die Auflösung sauer, so mufs sie vorher durch Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, unlöslich in jedem Uebermaafs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, so ist die Base Cadmiumoxyd.

Entsteht, wenn man zu einem Theile der Auflösung (ist sie sauer, so mufs sie durch Ammoniak neutralisirt werden) wasserstoffschwefliges Schwefelammonium setzt, ein gelber Niederschlag, der sich leicht im Uebermaafs von hinzugesetztem wasserstoffschwefligen Schwefelammonium wieder auflöst, so ist die Base Zinnoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxydul.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung oranienroth, so ist die Base Antimonoxyd.

B. Giebt die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, ist also die Base nicht eine von No. 14. bis No. 25., so setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung wasserstoffschwefliges Schwefelammonium (ist die Auflösung sauer, so mufs sie vorher mit Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base eine von No. 8. bis No. 13., und gehört nicht zu denen von No. 1. bis No. 7.; sie ist also entweder Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul.

Ist die durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von No. 11. bis No. 13. Um diese drei Basen, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Eisenoxydul, von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der zuerst weifs ist, später grün, und endlich auf der Oberfläche braunroth wird, so ist die Base Eisenoxydul.

Ist er schmutzig roth, so ist die Base Kobaltoxyd.

Ist er hellgrün, so ist die Base Nickeloxyd.

Ist die in der aufgelösten Verbindung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium entstandene Fällung fleischroth, so ist die Base Manganoxydul.

Ist die Fällung hingegen weifs, so ist die Base Zinkoxyd oder Thonerde. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgenden Versuch:

Zu einem Theile der Auflösung setzt man caustisches Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch ein Uebermaafs von hinzugesetztem Ammoniak verschwindet, so ist die Base des Salzes Zinkoxyd.

Entsteht dadurch ein Niederschlag, der im Uebermaafs von Ammoniak unlöslich ist, so ist die Base Thonerde.

C. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von No. 8. bis No. 25., sondern zu denen von No. 1. bis No. 7., und ist also Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde. Man setzt zu einem Theile der neutralen Auflösung der Verbindung eine Auflösung von kohlensaurem Kali. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die

Base eine von No. 4. bis No. 7., und gehört nicht zu denen von No. 1. bis No. 3.

Um die vier Basen von No. 4. bis No. 7., Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der neutralen Auflösung caustisches Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser, flockiger Niederschlag, so ist die Base Talkerde. (Es ist indessen hierbei zu bemerken, dafs, wenn die Auflösung nicht neutral, sondern sauer ist, kein Niederschlag durch Ammoniak entsteht, wenn auch die Base Talkerde ist.)

Um die drei Basen, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, die aus der neutralen Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, von einander zu unterscheiden, gieſst man zu der Auflösung des Salzes Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde, entsteht keiner, so ist sie Kalkerde oder Strontianerde.

Um diese beiden Basen, Strontianerde und Kalkerde, von einander zu unterscheiden, setzt man zu einem Theil der Auflösung, nachdem sie mit vielem Wasser verdünnt worden ist, einige Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, oder auch wenige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so ist die Base Strontianerde; entsteht aber sogleich keine Fällung, sondern bildet sich erst nach längerer Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so ist die Base Kalkerde.

D. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium und mit kohlensaurem Kali Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von No. 4. bis No. 25., sondern zu denen von No. 1. bis No. 3., sie ist also Kali, Natron oder Ammoniak.

Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Auflösung der Verbindung eine concentrirte Auflösung von caustischem Kali. Entsteht dadurch ein ammoniakalischer Geruch, und bilden sich um einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab weifse Nebel, wenn derselbe über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird, so ist die Base Ammoniak.

Ist dies nicht der Fall, so setzt man zu einem Theile der concentrirten Auflösung eine Auflösung von Platinchlorid in Spiritus. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Kali; entsteht kein Niederschlag, so ist sie Natron.

II. *Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.*

A. Man setzt zu einem Theile der aufgelösten Verbindung Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Säure Kohlensäure, oder auch Schwefel ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden.

Hat das mit Brausen aus der Flüssigkeit entweichende Gas den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist in der Auflösung ein Schwefelmetall; ist das mit Brausen entweichende Gas hingegen geruchlos, so ist die Säure der Verbindung Kohlensäure.

B. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Brausen, so setzt man zu der neutralen, nicht zu sehr mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Säure entweder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure, oder auch Fluor ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu dem durch Chlorbaryum in der neutralen Auflösung entstandenen Niederschlage setzt man etwas einer freien Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure. Bleibt der Niederschlag unverändert, so ist die Säure der Verbindung Schwefelsäure; löst sich hingegen der Niederschlag in der freien Säure auf, so ist die Säure Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure, oder auch Fluor ist in der Auflösung mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

In einem Platintiegel übergiefst man etwas der trocknen Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, und legt eine mit Wachs überzogene Glasplatte, auf welcher Schriftzüge gemacht worden sind, darauf. Man erwärmt darauf den Tiegel sehr gelinde; finden sich nach dem Erkalten eingeätzte Züge in der Glasplatte, so ist die Substanz eine Fluorverbindung.

Ist dies nicht der Fall, so übergiefst man einen Theil der gepulverten Verbindung in einem Platintiegel, oder einem Porcellantiegel, oder in einer kleinen Porcellanschale mit einem oder einigen Tropfen Schwefelsäure; man setzt darauf Alkohol hinzu, und zündet diesen an. Brennt er mit einer grünlichen Flamme, so ist die Säure Borsäure.

Ist weder Borsäure noch Fluor vorhanden, so macht man einen Theil der Auflösung der Verbindung mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, etwas sauer, setzt darauf Schwefelwasserstoffwasser hinzu, und kocht das Ganze. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Säure Arseniksäure.

Geschieht dies nicht, und hat man sich auch überzeugt, dafs nicht Borsäure oder Fluor vorhanden sind, so ist die Säure der Verbindung Phosphorsäure.

C. Hat man sich durch die beschriebenen Versuche überzeugt, dafs in der Substanz weder Kohlensäure, Schwe-

felsäure, Borsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure, noch Schwefel und Fluor vorhanden sind, so setzt man zu einem Theile der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzu. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, so ist Chlor mit einem Metalle der oben genannten 25 Basen verbunden.

D. Hat man gefunden, dafs weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure und Phosphorsäure, noch Schwefel, Fluor und Chlor vorhanden sind, so streuet man einen Theil der trocknen Verbindung auf glühende Kohlen. Wird dadurch das Verbrennen der Kohle auf eine sehr lebhafte Art mit einem verpuffenden Geräusche befördert, so ist die Säure Salpetersäure.

Wenn man durch die beschriebenen Methoden die Base und die Säure der Verbindung gefunden zu haben glaubt, so ist es durchaus nothwendig, dafs man sich durch fernere Versuche von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugt. Ich werde deshalb hier sowohl von den Basen, als auch von den Säuren anführen, wie sich dieselben gegen mehrere Reagentien verhalten, damit man die zu untersuchende Verbindung mit denselben prüfen kann.

I. *Basen.*

1. Kali.

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure in einem Ueberschufs zu concentrirten Auflösungen der Kalisalze gesetzt, bringt entweder sogleich, oder oft nach längerer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali hervor. In Auflösungen schwerlöslicher Kalisalze, wie z. B. in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, erzeugt sich der Niederschlag erst nach längerer Zeit. Je später er aber erscheint, desto deut-

licher krystallinisch ist er. Durch ein Uebermaafs einer starken Säure, wie z. B durch Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, und auch durch eine Auflösung von Oxalsäure wird er aufgelöst, nicht aber durch Weinsteinsäure und Essigsäure. Auflösungen von kohlensaurem und caustischem Kali, Natron und Ammoniak lösen ihn leicht auf; eine kleine Menge einer starken Säure bringt in dieser Auflösung wiederum den Niederschlag hervor, von einer gröfseren Menge derselben hingegen wird er aufgelöst.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in concentrirten Auflösungen mehrerer Kalisalze, nach einiger Zeit, Krystalle von gebildetem Alaun ab, die man in den meisten Fällen für reguläre Octaëder, oft mit abgestumpften Ecken, erkennen kann. Es ist dies vorzüglich der Fall bei concentrirten Auflösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali, und von Chlorkalium. Die neutralen Verbindungen des Kali's mit Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure, bringen in schwefelsaurer Thonerdeauflösung voluminöse Niederschläge von Thonerde, mit der Säure des angewandten Kalisalzes verbunden, hervor; sind die Auflösungen sauer, so erzeugen sie oft erst nach sehr langer Zeit Alaunkrystalle mit schwefelsaurer Thonerdeauflösung, indessen, wenn Schwefelsäure hinzugesetzt wird, so entstehen diese früher. Kohlensaures Kali und Schwefelkalium müssen durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandelt werden, wenn damit in schwefelsaurer Thonerdeauflösung Alaunkrystalle hervorgebracht werden sollen. — Die erzeugten Krystalle des Alauns verwittern an der Luft nicht.

Eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid bringt in der concentrirten Auflösung der Kalisalze einen hellgelben Niederschlag hervor. Löst sich das auf Kali zu untersuchende Salz in Spiritus auf, so ist es gut die spirituöse Auflösung des Salzes mit der spirituösen Auflösung des Platinchlorids zu vermischen, um den gelben Nieder-

schlag zu erhalten. Hinzugesetzte freie Säure löst denselben nicht auf. Enthält die Auflösung Schwefelkalium, so kann durch Platinchlorid der gelbe Niederschlag nicht erhalten werden, sondern es entsteht, wenn nur wenig Schwefelkalium vorhanden ist, ein schwarzer Niederschlag, der durch ein Uebermaafs der Auflösung von Schwefelkalium aufgelöst wird.

Eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure in Alkohol, erzeugt schon in verdünnten Auflösungen von Kalisalzen einen hellgelblichen krystallinischen Niederschlag. Ist das zu untersuchende Kalisalz in Spiritus auflöslich, so ist es gut, die spirituöse Auflösung des Salzes anzuwenden, um bei sehr kleinen Mengen von Kali einen Niederschlag zu erhalten. Dieses Reagenz, das Liebig vorgeschlagen hat, ist noch empfindlicher als die Auflösung des Platinchlorids. Ist die Auflösung des Kalisalzes so verdünnt gewesen, dafs die Auflösung des Platinchlorids keinen Niederschlag in derselben erzeugt, so wird durch die spirituöse Auflösung der Kohlenstickstoffsäure in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit hervorgebracht.

Durch das Löthrohr erkennt man das Kali, nach Harkort, dadurch, dafs man reines Nickeloxyd in Borax auflöst, welches Glas, wenn eine kalihaltige Substanz hinzugesetzt wird, bläulich wird. Die Gegenwart von Natron verhindert diese Reaction nicht (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 69.). — Nach Fuchs erkennt man die Gegenwart des Kali's in manchen Kalisalzen dadurch, dafs man etwas davon auf Platindraht schmilzt, und die Flamme des Löthrohrs so darauf leitet, dafs die Spitze der innern Flamme die geschmolzene Perle berührt. Die äufsere Flamme wird dann deutlich violett gefärbt. Dies ist besonders beim Chlorkalium der Fall, weniger deutlich beim schwefelsauren Kali, und beim phosphorsauren und borsauren Kali nicht zu bemerken.

Die neutralen Salze des Kali's mit den oben genann-

ten Säuren, lassen sich fast alle, ohne zersetzt zu werden, glühen (beim Ausschlufs der Luft alle, aufser das salpetersaure Kali). Die Auflösungen der neutralen Salze lassen theils das Lackmuspapier unverändert, theils bläuen sie das geröthete Lackmuspapier. Schwefelsaures und salpetersaures Kali, so wie Chlorkalium, in Wasser aufgelöst, lassen das Lackmuspapier unverändert; neutrales phosphorsaures, arseniksaures, borsaures und kohlensaures Kali, so wie Fluorkalium und Schwefelkalium, bläuen das geröthete Lackmuspapier.

Die vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung des Kali's in den auflöslichen Kalisalzen, sind Platinchlorid und Weinsteinsäure, weniger gut ist schwefelsaure Thonerde. Da Platinchlorid gegen Ammoniaksalze sich eben so verhält wie gegen Kalisalze, so mufs man sich bei der Anwendung dieses Reagenz vorher von der Abwesenheit des Ammoniaks in der zu untersuchenden Substanz überzeugt haben.

2. Natron.

Die concentrirten Auflösungen der Natronsalze geben, mit einer concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure versetzt, keinen Niederschlag. Eben so wenig auch mit Auflösungen von schwefelsaurer Thonerde, von Platinchlorid und von Kohlenstickstoffsäure. Im letztern Fall mufs indessen die Natronauflösung nicht zu concentrit sein.

Durch das Löthrohr unterscheidet man das Natron vom Kali in einigen Salzen dadurch, dafs man etwas davon auf Platindraht schmilzt, und die Flamme des Löthrohrs so darauf leitet, dafs die Spitze der innern Flamme die Perle berührt, wodurch der äufsern Flamme eine starke gelbe Farbe mitgetheilt wird. Die Färbung zeigt sich auch dann, wenn dem Natronsalze viel Kalisalz beigemengt ist. Nach Kobell (Kastner's Archiv, T. XIII. pag. 390.)

verschwindet, wenn Chlorkalium mit Chlornatrium gemengt ist, und nur $\frac{1}{25}$ bis $\frac{1}{30}$ des letztern zugegen ist, die Reaction des Kali's, und es zeigt sich nur die des Natrons.

Die neutralen Salze des Natrons mit den oben genannten Säuren, lassen sich, wie die Kalisalze, fast alle, ohne Zersetzung zu erleiden, glühen (beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft alle, aufser das salpetersaure Natron).

Die krystallisirten neutralen Salze des Natrons, wenn sie einen Wassergehalt haben, was bei den meisten der Fall ist, verwittern an der Luft. Es ist dies der Fall vorzüglich bei dem schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren und kohlensauren Natron, nur sehr wenig bei dem borsauren, und gar nicht bei dem salpetersauren Natron und bei dem Chlor- und Fluornatrium, weil die drei letztern kein Krystallisationswasser enthalten.

Von den Auflösungen der neutralen Salze des Natrons lassen das Lackmuspapier unverändert die des schwefelsauren und salpetersauren Natrons, so wie auch die des Chlornatriums. Die Auflösungen des neutralen phosphorsauren, arseniksauren, borsauren und kohlensauren Natrons, so wie die des Fluornatriums und Schwefelnatriums, bläuen das rothe Lackmuspapier.

Das Natron in den auflöslichen Natronsalzen, wird vorzüglich dadurch erkannt, dafs, nachdem man sich überzeugt hat, dafs in der Auflösung ein Alkali zugegen ist, dieselbe nicht durch Auflösungen von Platinchlorid und von Weinsteinsäure getrübt wird.

3. Ammoniak.

Die concentrirten Auflösungen der Ammoniaksalze geben, mit einem Ueberschufs von einer concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure versetzt, keinen krystallinischen Niederschlag. — Auch durch eine Auflösung von Koh-

Kohlenstickstoffsäure wird in denselben kein Niederschlag hervorgebracht, wenn die Auflösung derselben nicht zu concentrirt ist.

Gegen eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde und von Platinchlorid, verhalten sie sich grade so, wie die Auflösungen der entsprechenden Kalisalze.

Die Salze des Ammoniaks werden fast alle vollständig durch die Hitze verflüchtigt. Ohne Rückstand verflüchtigen sich die Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Kohlensäure, so wie Chlor-, Fluor- und Schwefelammonium; unzersetzt davon werden nur kohlensaures Ammoniak und Chlorammonium beim Zutritt der Luft sublimirt. Phosphorsaures und borsaures Ammoniak hinterlassen beim Glühen in Glasgefäfsen einen Rückstand; eben so verhält sich Fluorammonium, wenn es nicht in Platingefäfsen, sondern in Glasgefäfsen, die es stark angreift, erhitzt wird.

Werden trockne Ammoniaksalze mit caustischen Alkalien oder alkalischen Erden zusammengerieben, so entwickelt sich der bekannte eigenthümliche Ammoniakgeruch. Auch kohlensaure Alkalien und alkalische Erden bewirken dasselbe, nur ist dann der Ammoniakgeruch schwächer. Auch aus Auflösungen der Ammoniaksalze wird durch caustische und kohlensaure Alkalien und Erden Ammoniakgeruch entwickelt. Ist die Menge des sich hierdurch entwickelnden Ammoniaks oder kohlensauren Ammoniaks zu gering, um deutlich durch den Geruch wahrgenommen zu werden, so überzeugt man sich von der Gegenwart desselben, wenn man einen Glasstab mit ziemlich starker, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure benetzt, über die Oberfläche der mit dem Alkali oder der alkalischen Erde gemischten Flüssigkeit oder des Gemenges bringt, wodurch bei Anwesenheit einer sehr kleinen Spur von Ammoniak weifse Nebel entstehen. Der Glasstab kann auch mit Salpetersäure oder Essigsäure be-

feuchtet sein, indessen ist Chlorwasserstoffsäure für ganz geringe Spuren von Ammoniak empfindlicher.

Durch diesen Ammoniakgeruch bei Behandlung mit caustischem Kali, erkennt man vorzüglich das Ammoniak in den auflöslichen Ammoniaksalzen. Mit dem Kali kann es hinsichtlich seines Verhaltens gegen Auflösungen von Platinchlorid und von schwefelsaurer Thonerde verwechselt werden; durch sein Verhalten gegen Weinsteinsäure unterscheidet es sich indessen von ihm.

4. Baryterde.

Die verdünntesten Auflösungen der Baryterde geben, mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder der Auflösung eines schwefelsauren Salzes versetzt, einen weifsen Niederschlag, der durch eine hinzugesetzte freie Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nehmen kann, nicht wieder verschwindet.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in Baryterdeauflösungen nach einer Weile einen krystallinischen Niederschlag hervor, der in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure fast ganz unauflöslich ist.

Eine Auflösung von caustischem Kali bewirkt in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen voluminösen Niederschlag, der bei Verdünnung mit vielem Wasser fast ganz verschwindet, wenn das angewandte Kali frei von Kohlensäure gewesen ist. Nach einiger Zeit bildet sich dann durch Absorbtion von Kohlensäure aus der Luft eine Haut, und endlich ein Niederschlag.

Caustisches Ammoniak bringt in Baryterdeauflösungen keinen Niederschlag hervor. Läfst man indessen eine Auflösung eines Baryterdesalzes, mit caustischem Ammoniak versetzt, lange (einige Tage) der Luft ausgesetzt stehen, so setzt sich kohlensaure Baryterde sehr fest an die Wände des Gefäfses als krystallinische, sandartige Körner, die, mit einer freien Säure übergossen, unter

Brausen kohlensaures Gas entwickeln. Nachdem sich die kohlensaure Baryterde abgesetzt hat, enthält die Flüssigkeit keine Baryterde mehr aufgelöst.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bildet in Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag, der sich unter Brausen in freien Säuren auflöst, wenn die Menge desselben nur einigermafsen bedeutend ist; ist sie nur gering, so entsteht, da sich die entweichende Kohlensäure in der Flüssigkeit auflöst, kein Brausen.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verursacht in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag, der in vielem Wasser nur wenig auflöslich ist. In freien Säuren löst er sich unter starkem Brausen auf.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak erzeugt in Baryterdeauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von neutralem phosphorsauren Natron bringt in Baryterdeauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, dessen Menge durch hinzugesetztes caustisches Ammoniak nicht vermehrt wird, der aber in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure oder zweifach oxalsaurem Kali giebt selbst in ziemlich concentrirten neutralen Auflösungen von Baryterdesalzen keinen Niederschlag. Nur wenn sie sehr concentrirt sind, erfolgt, doch vorzüglich erst nach einer Weile, ein Niederschlag. Beim Zusatz von caustischem Ammoniak aber erfolgt ein weifser Niederschlag. Ist indessen die Baryterdeauflösung sehr verdünnt, so erfolgt auch selbst dann kein Niederschlag.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, so wie Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, bringen in Baryterdeauflösungen keine Niederschläge hervor.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen der Baryt-

erde läfst sich beim Zutritt der Luft nur Chlorbaryum, ohne Zersetzung zu erleiden, glühen. — Die Auflösungen der neutralen Baryterdesalze, die des Schwefelbaryums ausgenommen, lassen das Lackmuspapier unverändert. Letztere bläuet das rothe Lackmuspapier.

Die Baryterde unterscheidet sich in ihren Auflösungen von den Auflösungen der alkalischen Salze vorzüglich dadurch, dafs in ihnen durch Auflösungen von kohlensaurem Kali und phosphorsaurem Natron, so wie durch verdünnte Schwefelsäure, weifse Niederschläge hervorgebracht werden.

5. Strontianerde.

Die Auflösungen der Strontianerdesalze geben mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Auflösungen schwefelsaurer Salze einen weifsen Niederschlag, der in verdünnten freien Säuren unauflöslich ist. Selbst sehr kleine Mengen eines Strontianerdesalzes erzeugen durch Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag, der aber dann erst nach einiger Zeit sich bildet. Die entstandene schwefelsaure Strontianerde ist indessen im Wasser nicht so unauflöslich, wie die schwefelsaure Baryterde. Hat man die Auflösung eines Strontianerdesalzes mit Schwefelsäure versetzt, aber nicht vollständig gefällt, so dafs noch unzersetztes Strontianerdesalz vorhanden ist; hat man ferner das Ganze längere Zeit stehen lassen und dann filtrirt: so wird in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes ein geringer weifser Niederschlag erzeugt. Hierdurch kann man Baryterde von Strontianerde unterscheiden.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in Strontianerdeauflösungen, selbst nach langer Zeit, keinen Niederschlag.

Auflösungen von caustischem Kali und Ammoniak, einfach- und zweifach kohlensaurem Kali,

kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron, verhalten sich gegen Strontianerdeauflösungen ebenso, wie gegen Baryterdeauflösungen.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali trübt die neutrale Auflösung eines Strontianerdesalzes, wenn sie sehr verdünnt ist, zwar nicht sogleich, aber doch nach einer Weile. Hinzugesetztes caustisches Ammoniak vermehrt den Niederschlag sehr bedeutend. Wenn die Strontianerdeauflösung so verdünnt ist, dafs durch Oxalsäure im ersten Augenblick kein Niederschlag entsteht, so wird sogleich einer erzeugt, wenn Ammoniak hinzugefügt wird.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, so wie Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, bringen in Strontianerdeauflösungen keine Niederschläge hervor.

Die auflöslichen Salze der Strontianerde verhalten sich beim Glühen, wie die Salze der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen gleich.

Was aber die auflöslichen Strontianerdesalze besonders von den ihnen ähnlichen Baryterdesalzen unterscheidet, ist, dafs wenn sie in Alkohol aufgelöst, oder, wenn sie sich nicht darin auflösen, im gepulverten Zustande mit Alkohol übergossen worden sind, dieser mit einer carminrothen Farbe brennt; dies ist vorzüglich dann zu bemerken, wenn das Ganze umgerührt wird, und auch, wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist.

Die Strontianerde unterscheidet sich in ihren Auflösungen von den Auflösungen der alkalischen Salze eben so, wie die Baryterde von denselben. Von dieser unterscheidet sie sich besonders durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, und dadurch, dafs die Salze der Baryterde, mit Alkohol übergossen, der Flamme desselben durchaus keine rothe Farbe mittheilen.

6. Kalkerde.

In verdünnten Auflösungen der Kalkerdesalze wird durch verdünnte Schwefelsäure, oder durch Auflösungen schwefelsaurer Salze, kein Niederschlag hervorgebracht. Ist die Auflösung des Kalkerdesalzes weniger verdünnt, so erfolgt durch Schwefelsäure, wenn auch nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, ein Niederschlag. Ist indessen die Auflösung des Kalkerdesalzes etwas mehr concentrirt, so erfolgt durch Schwefelsäure sogleich ein Niederschlag, der weit voluminöser ist, als der von schwefelsaurer Strontianerde und schwefelsaurer Baryterde, und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht löslicher wird. Hat man eine Kalkerdeauflösung durch verdünnte Schwefelsäure auf die Weise zersetzt, dafs noch unzersetztes Kalkerdesalz vorhanden ist, und hat man das Ganze längere Zeit stehen lassen, so erfolgt in der filtrirten klaren Auflösung ein Niederschlag durch Auflösungen von Strontianerde- und Baryterdesalzen.

Kieselfluorwasserstoffsäure verursacht in Kalkerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Auflösungen von caustischem Kali und Ammoniak, einfach und zweifach kohlensaurem Kali, kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron, verhalten sich gegen Kalkerdeauflösungen wie gegen Baryterde- und Strontianerdeauflösungen.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach oxalsaurem Kali bringt selbst in sehr verdünnten neutralen Kalkerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der durch längeres Stehen und vorzüglich durch Zusatz von caustischem Ammoniak, zur Sättigung der freien Säure, noch bedeutender wird. In freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure ist er leicht, in Essigsäure, selbst in concentrirter, nur wenig löslich. — Hat man die Auflösung eines Baryterde- oder Strontianerdesalzes mit einer Auflösung von Oxalsäure oder von zwei-

fach oxalsaurem Kali so versetzt, dafs das Baryterde- oder Strontianerdesalz im Ueberschufs vorhanden ist; hat man auch das Ganze so lange stehen lassen, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt: so bringt in der abfiltrirten Flüssigkeit die Auflösung eines Kalkerdesalzes einen Niederschlag hervor. Hierdurch kann ein auflösliches Baryterde- oder Strontianerdesalz von einem Kalkerdesalz unterschieden werden.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, so wie Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid, erzeugen in Kalkerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Die auflöslichen Salze der Kalkerde verhalten sich beim Glühen, wie die der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen gleich.

Werden die auflöslichen Kalkerdesalze mit Alkohol übergossen und dieser angezündet, so hat die Flamme desselben eine rothe Farbe, die viel Aehnlichkeit mit der hat, welche Strontianerdesalze, auf dieselbe Weise behandelt, bewirken. Hierdurch kann man daher nicht Kalkerdesalze von Strontianerdesalzen, wohl aber von Baryterdesalzen unterscheiden.

Die Kalkerde unterscheidet sich in ihren Auflösungen von den Auflösungen der alkalischen Salze, wie die Baryterde von denselben. Von der Baryterde unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, und von der Strontianerde durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure.

7. Talkerde.

Schwefelsäure bewirkt in den concentrirtesten Auflösungen der Talkerdesalze keinen Niederschlag.

Kieselfluorwasserstoffsäure ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in den neutralen Talkerdesalzen einen voluminösen flocki-

gen Niederschlag hervor, der durch Verdünnung mit Wasser nicht verschwindet. Hat man vorher die Talkerdeauflösung mit einer Auflösung von Chlorammonium vermischt, und setzt darauf caustisches Kali hinzu, so ist der Niederschlag weit unbedeutender. Eben so verschwindet der Niederschlag fast gröfstentheils, wenn man eine Talkerdeauflösung mit caustischem Kali versetzt, und dann eine Auflösung von Chlorammonium hinzufügt.

Caustisches Ammoniak bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag hervor, der durch eine hinzugefügte Auflösung von Chlorammonium vollständig verschwindet. Setzt man zu einer neutralen Talkerdeauflösung eine Auflösung von Chlorammonium, und darauf caustisches Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag, wenn die Menge des hinzugefügten Chlorammoniums nicht zu gering gewesen ist. Ist die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthält sie eine freie Säure, so wird durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak ebenfalls kein Niederschlag hervorgebracht, wenn die Menge der freien Säure nicht zu gering gewesen ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag hervor, der vollständig verschwindet, wenn eine Auflösuug von Chlorammonium hinzugefügt wird. Es entsteht durch einfach kohlensaures Kali kein Niederschlag, wenn die Talkerdeauflösung vor dem Hinzufügen des kohlensauren Kali's mit einer Auflösung von Chlorammonium vermischt worden war. Wird indessen in beiden Fällen die Auflösung gekocht, und ist die Menge des hinzugefügten kohlensauren Kali's nicht zu gering, so entsteht ein voluminöser Niederschlag. Enthält eine Auflösung eines Talkerdesalzes viel freie Säure, und ist die Auflösung nicht zu concentrirt, so entsteht durch kohlensaures Kali kein Niederschlag; durch's Kochen indessen wird einer hervorgebracht.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt selbst in concentrirten neutralen Auflösungen von Talkerdesalzen keinen Niederschlag. Wird hingegen das Ganze anhaltend gekocht, so entsteht ein Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag, da gewöhnlich das kohlensaure Ammoniak zweifach kohlensaures Ammoniak enthält. Wird aber beides mit einander gekocht, so entsteht ein Niederschlag, der aber sich auflöst, wenn eine Auflösung von Chlorammonium hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in concentrirten neutralen Talkerdeauflösungen einen Niederschlag hervor; in ziemlich verdünnter Auflösung in der Kälte hingegen nicht. Wird aber das Ganze gekocht, so entsteht dadurch ein Niederschlag, der beim Erkalten nicht wieder verschwindet. Hat man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einer neutralen Talkerdeauflösung vermischt, und ist diese Mischung so verdünnt, dafs in der Kälte kein Niederschlag entsteht, so entsteht sogleich einer, wenn caustisches oder auch kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird.

Auflösungen von Oxalsäure und zweifach oxalsaurem Kali bilden in neutralen Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Ist die Menge der hinzugesetzten Auflösung von Oxalsäure oder Kleesalz nicht sehr bedeutend, so entsteht durch im Uebermaafs hinzugesetztes caustisches Ammoniak selbst dann ein Niederschlag, wenn auch die Auflösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden ist. Ist aber zu der Talkerdeauflösung nicht zu wenig einer Auflösung von Oxalsäure oder zweifach oxalsaurem Kali hinzugefügt worden, oder war die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthielt sie eine freie Säure, so bringt Ammoniak, im Ueber-

maafs hinzugefügt, selbst in sehr concentrirten Auflösungen, keine Trübung hervor.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bringt in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor. Entsteht in neutralen Talkerdeauflösungen durch dieses Reagenz ein Niederschlag, so enthält es sehr viel freies Ammoniak.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid erzeugen in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Von den im Wasser leicht auflöslichen Talkerdesalzen kann ohne Zersetzung beim Zutritt der Luft nur schwefelsaure Talkerde geglüht werden. — Die Auflösung der neutralen Salze der Talkerde läfst das Lackmuspapier unverändert.

Die Salze der Talkerde kann man noch dadurch erkennen, dafs man eine kleine Probe davon auf Kohle, durch die Flamme des Löthrohrs, glüht, sie sodann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und wiederum stark durch die Löthrohrflamme erhitzt; es wird dadurch eine blafsrothe Farbe hervorgebracht, was bei Körpern, die keine Talkerde enthalten, nicht der Fall ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 73.)

Die Talkerde unterscheidet sich in ihren neutralen Auflösungen von den Auflösungen der alkalischen Salze dadurch, dafs in ihnen durch caustisches Ammoniak und durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali weifse Niederschläge entstehen; von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde aber dadurch, dafs in diesen caustisches Ammoniak keinen Niederschlag hervorbringt.

Sind aber die Auflösungen der Talkerde sauer, so werden dieselben von den Auflösungen der alkalischen Salze dadurch unterschieden, dafs, wenn die Auflösungen

mit Ammoniak übersättigt werden, eine Auflösung von phosphorsaurem Natron einen weifsen Niederschlag erzeugt; von den Auflösungen der Baryterde und Strontianerde dadurch, dafs verdünnte Schwefelsäure in ihnen keinen Niederschlag hervorbringt, und von den Auflösungen der Kalkerde durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von Oxalsäure.

8. Thonerde.

Keine freie Säure, auch nicht Kieselfluorwasserstoffsäure, bewirkt in den Auflösungen der Thonerdesalze einen Niederschlag.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in neutralen Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag hervor, der aber völlig auflöslich ist, wenn die Auflösung des caustischen Kali's im Uebermaafs hinzugesetzt wird. In einer solchen Auflösung der Thonerde in caustischem Kali erzeugt eine Auflösung von Chlorammonium einen Niederschlag von Thonerde.

Caustisches Ammoniak bringt in Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag hervor, der im überschüssig hinzugesetzten Ammoniak unlöslich ist. Die Gegenwart von Chlorammonium hindert die Entstehung von diesem Niederschlage, so wie die durch die folgenden Reagentien bewirkten durchaus nicht, wodurch die Thonerdesalze nicht mit den Salzen der Talkerde verwechselt werden können. —

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt denselben voluminösen Niederschlag, wie caustisches Ammoniak, hervor; er ist ebenfalls unlöslich in überschüssig hinzugesetztem Fällungsmittel. War die Auflösung concentrirt, so findet ein Brausen statt, welches durch entweichendes Kohlensäuregas entsteht.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe, nur ist das Brausen vom entweichenden Kohlensäuregas hier noch stärker.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag hervor, der, wie die übrigen Niederschläge, in Säuren und in einer Auflösung von caustischem Kali auflöslich ist.

Auflösungen von Oxalsäure und neutralen oxalsauren Salzen bewirken in neutralen Thonerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid bilden ebenfalls in Thonerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bringt in neutralen Thonerdeauflösungen einen Niederschlag von Thonerde hervor, während Schwefelwasserstoffgas frei wird, und bei sehr concentrirten Auflösungen unter Brausen entweicht.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen Thonerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor; auch in Auflösungen von Thonerde und caustischem Kali wird durch Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag erzeugt.

Die neutralen auflöslichen Salze der Thonerde röthen blaues Lackmuspapier. Die im Wasser auflöslichen Salze können nicht, ohne sich zu zersetzen, geglüht werden.

Die Salze der Thonerde können noch dadurch erkannt werden, dafs eine kleine Probe davon, durch die Flamme des Löthrohrs auf Kohle geglüht, sodann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und wiederum stark durch die Löthrohrflamme erhitzt, eine schöne blaue Flamme erzeugt, was bei Körpern, die keine Thonerde enthalten, nicht der Fall ist. Die schöne blaue Farbe erscheint nur beim Tageslicht rein blau, beim Kerzenlicht ist sie schmutzig violett. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 71.)

Die Auflösungen der Thonerde unterscheidet man von den Auflösungen der alkalischen Salze dadurch, dafs in erstern durch caustisches Ammoniak und durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali ein weifser Niederschlag entsteht; von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde dadurch, dafs caustisches Ammoniak in jenen einen weifsen Niederschlag erzeugt, und von den Auflösungen der Talkerde durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von caustischem Kali und Chlorammonium.

9. Manganoxydul.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in den Auflösungen der Manganoxydulsalze einen weifsen Niederschlag hervor, der beim Zutritt der Luft sehr bald gelblich wird, sich bräunt und endlich schwarz färbt, was vorzüglich da geschieht, wo er mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist. Setzt man zu der Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Chlorammonium und dann eine Auflösung von caustischem Kali, so entsteht ebenfalls ein weifser Niederschlag, der nicht so leicht beim Zutritt der Luft sich bräunt.

Caustisches Ammoniak bringt in den neutralen Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der beim Zutritt der Luft sich sehr bald stark bräunet, und endlich da, wo er mit der Luft in Berührung ist, schwarz wird. Hat man zu der Manganoxydulauflösung vorher eine Auflösung von Chlorammonium gesetzt, so erfolgt durch caustisches Ammoniak kein Niederschlag; eben so löst auch eine Auflösung von Chlorammonium leicht den Niederschlag auf, der durch caustisches Ammoniak in Manganoxydulauflösungen hervorgebracht worden ist. Eine solche klare Auflösung wird aber beim Zutritt der Luft braun, und setzt unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd ab. Dies geschieht zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und hier setzt sich zuerst an die Wände

des Gefäfses das ausgeschiedene Oxyd fest an. — Hat man in einer Manganoxydulauflösung durch caustisches Ammoniak einen Niederschlag hervorgebracht, das Ganze längere Zeit der Luft ausgesetzt, bis dafs der Niederschlag braun geworden ist, und setzt dann eine Auflösung von Chlorammonium hinzu: so löst diese nur das noch nicht höher oxydirte Oxydul auf, und läfst das gebildete braunschwarze Oxyd unaufgelöst zurück.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali verursacht in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der beim Zutritt der Luft seine Farbe nicht verändert, rein weifs bleibt und in einer Auflösung von Chlorammonium sich nur wenig auflöst.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor. In verdünnten Auflösungen entsteht er erst nach längerer Zeit. Enthält eine Manganoxydulauflösung Chlorammonium, so erfolgt durch zweifach kohlensaures Kali kein Niederschlag sogleich, wohl aber nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der beim Zutritt der Luft unverändert bleibt. Eine Auflösung von Chlorammonium löst nicht viel davon auf.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der sich beim Zutritt der Luft nicht verändert.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in concentrirten neutralen Manganoxydulauflösungen nach einiger Zeit einen weifsen krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor, der in viel hinzugesetzter freier Oxalsäure sich nicht auflöst. Selbst in concentrirter schwefelsaurer Manganoxydulauflösung entsteht durch eine Auflösung von Oxalsäure krystallinisches oxalsaures Manganoxydul. In verdünnten Manganoxydulauflösungen erzeu-

gen sich aber diese Krystalle von oxalsaurem Manganoxydul nicht. Die Krystalle verschwinden durch hinzugesetzte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. — Die Auflösungen der oxalsauren Salze bringen in Auflösungen von Manganoxydul denselben krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor. Hat man zu einer verdünnten Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Oxalsäure oder eines oxalsauren Salzes gesetzt, und ist dadurch kein Niederschlag entstanden, so wird durch hinzugefügtes caustisches Ammoniak ein Niederschlag hervorgebracht. Enthält indessen die Manganoxydulauflösung Chlorammonium, oder ist sie sauer, oder ist die Menge der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes beträchtlicher, so wird alsdann durch hinzugefügtes caustisches Ammoniak kein Niederschlag hervorgebracht; beim Zutritt der Luft indessen wird dann unlösliches schwarzbraunes Manganoxyd erzeugt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der einen Stich in's Röthliche erhält. Hinzugesetzte freie Säure löst ihn auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Manganoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag hervor, der in freier Säure nicht löslich ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bringt in neutralen Manganoxydulauflösungen einen fleischrothen Niederschlag hervor. Man mufs die Farbe des Niederschlags bei kleinen Mengen erst beurtheilen, wenn er sich vollständig abgesetzt hat, weil die Farbe nicht rein erscheint, wenn er in der Flüssigkeit suspendirt ist, die von vielem überschüssig hinzugesetzten Reagenz gelblich gefärbt wird. Der Niederschlag ist unlöslich in einem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium. Kommt der fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan mit der Luft in Berührung, sammelt man ihn

z. B. auf einem Filtrum, so oxydirt er sich auf der Oberfläche und wird braunschwarz.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen Manganoxydulauflösungen keinen Niederschlag hervor. Nach hinzugesetztem Schwefelwasserstoffwasser entsteht aber ein blasser, fleischrother Niederschlag, so wie ein Tropfen Ammoniak hinzugefügt wird.

Von den im Wasser leicht auflöslichen Manganoxydulsalzen kann ohne Zersetzung beim Zutritt der Luft nur das schwefelsaure Manganoxydul geglüht werden. Doch auch dieses löst sich nach zu starkem Glühen nachher im Wasser nicht ganz vollständig auf.

Die Auflösungen der neutralen Manganoxydulsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Salze des Manganoxyduls zeichnen sich sehr durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr aus. Vom Borax und Phosphorsalz werden sie, auf der Kohle in der äufsern Flamme des Löthrohrs behandelt, mit amethystrother Farbe aufgelöst, welche Farbe vollständig durch's Blasen in der innern Flamme verschwindet, und in der äufsern wieder erscheint. Die kleinste Menge eines Manganoxydulsalzes wird durch das Löthrohr auf die Weise entdeckt, dafs man es mit Soda auf Platinblech schmilzt. Die geschmolzene Masse wird dadurch grün. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 89.)

Durch ihr Verhalten gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium zeichnen sich die Auflösungen der Manganoxydulsalze so aus, dafs sie nicht mit den Auflösungen alkalischer und erdiger Salze verwechselt werden können.

10. Zinkoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Auflösungen von Zinkoxydsalzen einen weifsen gelatinösen Nie-

OPTIC BOMBAY

Niederschlag hervor, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels aufgelöst wird.

Caustisches Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der durch keinen Ueberschufs des angewandten Fällungsmittels verschwindet; hingegen in einer Auflösung von caustischem Kali und Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt, unter Entwickelung von Kohlensäure, einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak erzeugt einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der sich in Säuren und in caustischem Kali und caustischem Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der durch's Stehen beträchtlicher wird. In sehr verdünnten Auflösungen entsteht zwar durch dieses Reagenz sogleich kein Niederschlag, indefs nach einiger Zeit wird eine Trübung sichtbar. Auch durch eine Auflösung von zweifach oxalsaurem Kali entsteht ein Niederschlag. Der durch Oxalsäure in Zinkoxydauflösungen erzeugte Niederschlag ist auflöslich durch caustisches Kali und Ammoniak, so wie durch Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren. Die Gegenwart von Chlorammonium hindert die Entstehung des Niederschlages durch Oxalsäure nicht.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag in Zinkoxydauflösungen hervor, der in freier Chlorwasserstoffsäure sich nicht auflöst.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt

in Zinkoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag, der auflöslich in freier Chlorwasserstoffsäure ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium giebt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich in einem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, erzeugt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Alle im Wasser auflöslichen Zinkoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch's Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr im Wasser auf; das schwefelsaure Zinkoxyd wird indessen, selbst durch sehr starkes Glühen, nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr lassen sich die Salze des Zinkoxyds besonders dadurch gut entdecken, dafs sie, auf Kohle, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, die Kohle mit einem weifsen Rauche von Zinkoxyd beschlagen. Mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet, und durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, geben sie eine schöne grüne Farbe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 91.)

Die Zinkoxydsalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von denen der alkalischen Salze durch ihr Verhalten gegen kohlensaures Kali; von denen der Erdsalze dadurch, dafs in den Auflösungen der Zinkoxydsalze in caustischem Kali oder Ammoniak durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium ein weifser Niederschlag erzeugt wird, was selbst bei den Auflösungen der Thonerdesalze in caustischem Kali nicht der Fall ist.

11. Kobaltoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag hervor, der durch längeres Stehen grün, und durch's Kochen schmutzig blafsroth wird. Durch's Stehen unter der Flüssigkeit bekommt er in der Kälte, nach längerer Zeit, dieselbe blafsrothe Farbe. Auf einem Filtrum gesammelt, wird der blaue Niederschlag bald grün. Im Uebermaafs einer hinzugesetzten Auflösung von caustischem Kali ist er unauflöslich.

Caustisches Ammoniak erzeugt in Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag; bei einem etwas gröfsern Zusatz ist er grün, noch mehr hinzugefügtes Ammoniak löst ihn gröfstentheils zu einer grünen Flüssigkeit auf und läfst nur eine geringe Menge des grünen Niederschlags ungelöst. Diese Flüssigkeit wird durch die Luft, von der Oberfläche aus, immer dunkler, und erscheint endlich ganz dunkelbraun. Enthält die Kobaltoxydauflösung Chlorammonium, so bleibt nach einem Zusatze von caustischem Ammoniak die Flüssigkeit roth, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; später färbt sie sich von der Oberfläche aus braun. Eine Auflösung von caustischem Kali bewirkt in einer solchen ammoniakalischen Kobaltoxydauflösung, wenn sie etwas Chlorammonium enthält, keinen Niederschlag; enthält sie kein Chlorammonium, so bildet sich dadurch ein sehr geringer Niederschlag.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag hervor. Durch's Kochen wird der Niederschlag blau.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag, der in einer Auflösung von Chlorammonium

auflöslich ist. Die Auflösung hat eine rothe Farbe, und wird an der Luft nicht braun, sondern röthet sich an der Oberfläche nur sehr wenig stärker, und zwar nach ziemlich langer Zeit. Enthält eine Kobaltoxydauflösung Chlorammonium, so erfolgt durch kohlensaures Ammoniak kein Niederschlag.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in neutralen Kobaltoxydauflösungen im Anfange keine Trübung hervor. Nach einiger Zeit entsteht aber ein weifser Niederschlag, der nur einen schwachen Stich in's Röthliche hat; dieser vermehrt sich durch längeres Stehen immer mehr und mehr, so dafs die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farbenlos wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen grünen Niederschlag, der später grau wird. In Chlorwasserstoffsäure ist er unlöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bildet in Kobaltoxydauflösungen einen dunkel braunrothen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bringt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag hervor, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Kobaltoxydauflösungen sogleich keine Fällung. Die Auflösung färbt sich etwas schwärzlich, und nach längerer Zeit bildet sich ein sehr geringer schwarzer Niederschlag.

Alle im Wasser auflöslichen Kobaltoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht vollständig im Wasser auf. Indessen wird das schwefelsaure Kobaltoxyd durch eine sehr starke Hitze nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Kobaltoxydsalze röthen schwach das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Kobaltoxydsalze sehr leicht entdeckt werden. Die kleinsten Mengen derselben färben Borax und Phosphorsalz stark blau; durch etwas gröfsere Mengen wird das Glas so stark gefärbt, dafs es schwarz erscheint. Durch Soda auf Kohle werden sie zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt, das metallisches Kobalt ist. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 93.)

Die Auflösungen der Kobaltoxydsalze unterscheiden sich von denen aller der Salze, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, besonders durch den schwarzen Niederschlag, der in ihren Auflösungen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium entsteht. In fester Gestalt können sie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr leicht von andern Substanzen unterschieden werden.

12. Nickeloxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bewirkt in Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag, der unauflöslich im überschüssig hinzugesetzten caustischen Kali ist.

Caustisches Ammoniak, in ganz geringer Menge zu Nickeloxydauflösungen gesetzt, verursacht eine sehr unbedeutende grüne Trübung, die durch eine gröfsere Menge von Ammoniak aber sehr schnell verschwindet; die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe, mit einem Stich in's Violette. Eine Auflösung von caustischem Kali bewirkt in dieser ammoniakalischen Auflösung einen apfelgrünen Niederschlag.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag hervor, der eine lichtere Farbe hat, als der,

welcher durch caustisches Kali in Nickeloxydauflösungen gebildet wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt ebenfalls einen licht apfelgrünen Niederschlag mit Nickeloxydauflösungen, während etwas Kohlensäuregas dabei entweicht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in neutralen Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag, der durch mehr hinzugesetztes kohlensaures Ammoniak sich zu einer blaugrünen Flüssigkeit auflöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der einen Stich in's Grüne hat.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach einiger Zeit entsteht indessen ein grünlicher Niederschlag, welcher sich durch längeres Stehen sehr vermehrt, so dafs die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farbenlos wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der einen Stich in's Grüne hat und unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Nickeloxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit bleibt dabei schwarz gefärbt. Er ist fast unlöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Nickeloxydauflösungen sogleich keine Fällung. Die Auflösung färbt sich etwas schwärzlich, und nach längerer Zeit entsteht ein sehr geringer schwarzer Niederschlag.

Alle im Wasser auflöslichen Nickeloxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch's Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht ganz vollständig im Wasser auf. Indessen wird das schwefelsaure Nickeloxyd durch eine sehr starke Hitze nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Nickeloxydsalze röthen schwach das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Nickeloxydsalze dadurch entdeckt werden, dafs sie dem Borax und dem Phosphorsalze in der äufsern Flamme eine röthliche Farbe mittheilen, deren Intensität durch's Kaltwerden abnimmt, und beim völligen Erkalten oft ganz verschwindet. Durch Soda auf Kohle werden sie zu einem weifsen, metallischen, magnetischen Pulver reducirt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 94.)

Die Auflösungen der Nickeloxydsalze unterscheiden sich von denen der Salze, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, Kobaltoxydauflösungen ausgenommen, durch ihr Verhalten gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium. Von den Kobaltoxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen caustisches Ammoniak, und durch das Verhalten der ammoniakalischen Auflösungen gegen caustisches Kali.

13. Eisenoxydul.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Eisenoxydulauflösungen einen flockigen Niederschlag hervor, der im Anfange fast weifs ist, nach sehr kurzer Zeit grau und dann grün wird; da, wo er in Berührung mit atmosphärischer Luft ist, wird er noch dunkler und endlich rothbraun. Filtrirt man den grünen Niederschlag, so wird er auf dem Filtrum, wo er sehr viel Berührung mit der Luft hat, bald rothbraun.

Caustisches Ammoniak verursacht mit Eisenoxydulauflösungen dieselben Erscheinungen, wie das eau-

stische Kali. Hat man vorher eine Auflösung von Chlorammonium hinzugesetzt, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag; durch die Berührung mit der Luft bildet sich aber bald etwas von einem grünen Niederschlage, der auf der Oberfläche rothbraun wird.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali erzeugt in Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, ohne dafs dabei ein Brausen von entweichender Kohlensäure statt findet. Dieser Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul wird später grün und auf der Oberfläche rothbraun, als der, welcher durch eine Auflösung von caustischem Kali in Eisenoxydulsalzen entsteht. Eine Auflösung von Chlorammonium löst ihn zwar auf, doch durch Berührung mit der Luft entsteht ein grüner Niederschlag, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit rothbraun wird. Es entsteht aber dieser Niederschlag später, als wenn statt des kohlensauren Kali's Ammoniak zu der Flüssigkeit hinzugesetzt worden wäre.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt in Eisenoxydulauflösungen, unter Entweichen von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydulauflösungen eben so, wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der erst nach längerer Zeit durch Berührung mit der Luft grün wird.

Auflösungen von Oxalsäure und saurem oxalsauren Kali färben Eisenoxydulauflösungen sogleich gelb, und bewirken nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul, der durch ein Uebermaafs von hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Neutrale oxalsaure Alkalien geben sogleich und noch deutlicher diesen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Eisenoxydulauflösungen einen Niederschlag hervor, der beim völligen Ausschlufs der Luft im ersten Augenblicke weifs wäre, aber sonst immer hellblau erscheint. Durch längeres Stehen wird er dunkelblau. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich nicht auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt in Eisenoxydulauflösungen sogleich einen dunkelblauen, in Säuren unlöslichen Niederschlag.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium giebt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag, der durch Berührung mit der Luft sich oxydirt und rothbraun wird.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, erzeugt in neutralen Eisenoxydulauflösungen keinen Niederschlag.

Kein im Wasser auflösliches Eisenoxydulsalz kann, ohne sich zu zersetzen, beim Zutritt der Luft geglüht werden.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Eisenoxydulsalze dadurch entdeckt werden, dafs sie auf Kohle in Borax und Phosphorsalz aufgelöst, in der äufsern Flamme dem Glase eine dunkelrothe Farbe mittheilen, die durch's Erkalten heller wird. In der innern Flamme wird die Farbe grün, und verschwindet durch's Erkalten gänzlich, wenn der Eisengehalt nicht zu grofs ist. Die kleinsten Quantitäten von Eisenoxydul kann man in den Substanzen dadurch entdecken, dafs man sie in Phosphorsalz auflöst, welches dadurch selbst in der äufsern Flamme eine grüne Farbe erhält, die durch's Erkalten an Intensität abnimmt, und beim vollständigen Erkalten ganz verschwindet. — Durch Soda auf Kohle werden die Eisenoxydulsalze reducirt, und geben, nach Abschlämmung der Kohle, ein graues,

magnetisches Metallpulver. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 92.)

Die Auflösungen des Eisenoxyduls können durch ihr Verhalten gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium und gegen Kaliumeisencyanidauflösung leicht erkannt werden.

14. Eisenoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bildet in Eisenoxydauflösungen einen rothbraunen voluminösen Niederschlag, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten caustischen Kali ist.

Caustisches Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie caustisches Kali.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali schlägt Eisenoxydauflösungen ebenfalls rothbraun nieder, nur ist die Farbe dieses Niederschlags etwas lichter, als die des Niederschlags, der durch caustisches Kali oder Ammoniak hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bewirkt unter Entwickelung von Kohlensäuregas einen licht rothbraunen Niederschlag. Durch's Kochen, wobei noch mehr Kohlensäuregas entweicht, wird der Niederschlag dunkler.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie kohlensaures Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Eisenoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag. Durch Zusatz von caustischem Ammoniak wird dieser Niederschlag braun, und nach einiger Zeit hat er sich völlig aufgelöst.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in neutralen Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit färbt sich gelblich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Eisenoxydauflösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag. Oft wird dadurch die Flüssigkeit etwas dunkler gefärbt.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bringt in neutralen Eisenoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verursacht in neutralen Eisenoxydauflösungen einen milchicht weifsen Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel. Die Flüssigkeit enthält dann Eisenoxydul.

Kein im Wasser auflösliches Eisenoxydsalz kann ohne Zersetzung beim Zutritt der Luft geglüht werden.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Eisenoxydsalze gerade eben so, wie die Eisenoxydulsalze.

Die Auflösungen des Eisenoxyds können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium und gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür, leicht erkannt und von andern dadurch unterschieden werden.

15. Cadmiumoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der im Uebermaafs von hinzugefügtem caustischen Kali unauflöslich ist.

Caustisches Ammoniak bewirkt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der sehr leicht in einem geringen Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali verursacht in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unauflöslich in einem Uebermaafs von hinzugefügtem einfach kohlensauren Kali ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, ebenfalls einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in Cadmiumoxydauflösungen, selbst auch wenn sie viel Chlorammonium aufgelöst enthalten, einen weifsen Niederschlag, der unauflöslich in einem Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron erzeugt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure trübt sogleich neutrale Cadmiumoxydauflösungen. Der Niederschlag ist im caustischen Ammoniak leicht auflöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Cadmiumauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der einen sehr schwachen Stich in's Gelbliche hat, und auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Cadmiumauflösungen einen gelben Niederschlag, der auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bewirkt in neutralen Cadmiumauflösungen einen gelben Niederschlag, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag hervor.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Cadmium aus seinen Auflösungen metallisch als graue glänzende Blättchen nieder.

Die im Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze können nicht, ohne sich zu zersetzen, beim Zutritt der Luft stark geglüht werden.

Die Auflösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Cadmiumoxydsalze dadurch entdeckt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, in der innern Flamme auf Kohle erhitzt, die Kohle mit einem braunrothen Pulver beschlagen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 91.)

Die Cadmiumoxydauflösungen können durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium leicht erkannt werden.

16. Bleioxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslich ist.

Caustisches Ammoniak bewirkt einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse von Ammoniak nicht wieder auflöst. (Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Ammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht getrübt; nur nach sehr langer Zeit setzt sich ein überbasisches Salz ab.)

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels, aber auflöslich im caustischen Kali ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bringt unter Entweichung von Kohlensäuregas denselben Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Bleioxydauflösungen wie eine Auflösung kohlensauren Kali's.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der in einer Auflösung von caustischem Kali löslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Bleioxydauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Bleioxydauflösungen keinen Niederschlag.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium verursacht in Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bildet in Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Blei aus seinen Auflösungen metallisch als schwarzgraue glänzende Blättchen nieder.

Die Bleioxydauflösungen werden noch durch einige Reagentien, die in den Auflösungen der bisher abgehandelten Oxyde (wenigstens der von No. 7. bis No. 15.) keine Niederschläge hervorbringen, gefällt.

Verdünnte Schwefelsäure und Auflösungen von schwefelsauren Salzen erzeugen in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der auflöslich in einer Auflösung von caustischem Kali ist.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bewirken in Bleioxydauflösungen, die nicht sehr verdünnt sind, einen weifsen Niederschlag, der aber schon durch Zusatz von Wasser wieder aufgelöst wird. In dieser Auflösung des Chlorbleies bringt caustisches Ammoniak einen weifsen Niederschlag hervor. — Der in nicht sehr verdünnten Bleioxydauflösungen durch

Chlorwasserstoffsäure oder durch Auflösungen von Chlormetallen entstandene Niederschlag, löst sich im caustischen Kali auf.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bringt in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag hervor, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von caustischem Kali auflöslich ist.

Die im Wasser auflöslichen Bleioxydsalze können beim Zutritt der Luft, ohne eine Zersetzung zu erleiden, nicht geglüht werden.

Die Auflösungen der neutralen Bleioxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Bleioxydsalze dadurch erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, auf Kohle sehr leicht durch die innere Flamme zu metallischen Bleikörnern, die sich mit dem Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem gelben Anflug beschlagen wird. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrors, pag. 98.)

Die Bleioxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure von den Auflösungen anderer Oxyde unterschieden werden. Von den Auflösungen der alkalischen Erden unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium.

17. Wismuthoxyd.

Die Wismuthoxydsalze können im Wasser nicht, ohne sich zu zersetzen, aufgelöst werden. Wird die durch Wasser entstandene Flüssigkeit mit so viel Salpetersäure versetzt, dafs sie dadurch klar wird, so bringen die Reagentien folgende Erscheinungen damit hervor.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Caustisches Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt einen weifsen Niederschlag, der ebenfalls unauflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt denselben Niederschlag unter Entweichen von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure verursacht sogleich keine Fällung; erst nach längerer Zeit bildet sich ein krystallinischer Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen blafsgelben Niederschlag, der auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bildet einen schwarzen, in kleinen Mengen sehr dunkelbraunen Niederschlag, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt einen schwarzen Niederschlag.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Wismuth aus seinen Auflösungen, und auch aus den milchichten Flüssigkeiten, die durch Hinzufügung von Wasser zu Wismuthoxydauflösungen entstehen, metallisch als eine schwarze schwammige Masse nieder.

Die

Die Wismuthoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Wismuthoxydauflösungen einen braunen Niederschlag, der sich leicht in einem Ueberschufs des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali verursacht in Wismuthoxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der auflöslich in verdünnter Salpetersäure ist.

Die Wismuthoxydsalze können nicht, ohne sich zu zersetzen, beim Zutritt der Luft geglüht werden.

Die Auflösungen der Wismuthoxydsalze, die nur saures Salz aufgelöst enthalten können, röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Wismuthoxydsalze dadurch leicht erkannt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme sehr leicht zu metallischen Wismuthkörnern, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem gelben Anflug beschlägt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 95.)

Die Wismuthoxydsalze können leicht durch ihr Verhalten gegen Wasser und gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium erkannt werden. Von Bleioxydauflösungen kann man sie leicht durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von caustischem Kali, und auch noch dadurch unterscheiden, dafs verdünnte Schwefelsäure in ihnen keinen Niederschlag hervorbringt. Die durch das Löthrohr reducirten Wismuthkugeln unterscheiden sich von den reducirten Bleikugeln durch ihre Sprödigkeit.

18. Kupferoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen voluminösen blauen Niederschlag, der, mit überschüssigem caustischen Kali gekocht, schwarz wird und sich leicht absetzt. Gieſst man zu einer Kupferoxydauflösung weniger caustisches Kali,

als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so erhält man durch's Kochen keinen schwarzen, sondern einen hellgrünlichen Niederschlag.

Caustisches Ammoniak, in geringer Menge zu Kupferoxydauflösungen gesetzt, bewirkt einen grünlichen Niederschlag, der aber sehr leicht durch ein Uebermaafs von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Die blaue Farbe dieser Flüssigkeit ist weit dunkler, als wenn statt des Kupferoxyds eine gleiche Menge Nickeloxyd im Uebermaafs von Ammoniak aufgelöst wird. Selbst wenn eine Kupferoxydauflösung so verdünnt ist, dafs sie farbenlos erscheint, so wird sie durch caustisches Ammoniak bläulich gefärbt. In einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird durch Zusatz einer Auflösung von caustischem Kali in der Kälte sogleich keine Fällung verursacht; erst nach einer Weile erfolgt, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt war, ein blauer Niederschlag. Kocht man indessen die ammoniakalische Kupferoxydauflösung, zu welcher man eine Auflösung von caustischem Kali hinzugesetzt hat, so erfolgt ein schwerer, schwarzer Niederschlag. Wenn dieser sich vollständig gesetzt hat, so ist die Flüssigkeit, die vorher tief blau erscheint, ganz farbenlos.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bringt in der Kälte in Kupferoxydauflösungen einen blauen Niederschlag hervor, der durch's Kochen schwarz und schwer wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali giebt in Kupferoxydauflösungen zuerst einen hellen, grünlichen Niederschlag, der vollständig, durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels, zu einer hellbläulichen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in geringer Menge einen hellgrünlichen Niederschlag, der durch eine gröfsere Menge des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Flüssigkeit erscheint dann eben so

blau wie eine Kupferoxydauflösung, zu welcher man caustisches Ammoniak gesetzt hat. — Eine Auflösung von caustischem Kali bewirkt hierin beim Kochen ebenfalls einen schwarzen, schweren Niederschlag.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen grünlich weifsen Niederschlag, der durch caustisches Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird, in welcher durch Zusatz einer Auflösung von caustischem Kali und Kochen ein schwarzer, schwerer Niederschlag entsteht.

Eine Auflösung von Oxalsäure bildet sogleich in einer neutralen Kupferoxydauflösung einen grünlichweifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium verursacht in neutralen Kupferoxydauflösungen einen schwarzen, in kleinen Mengen dunkelbraunen Niederschlag, der unauflöslich im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt einen schwarzen, in kleinen Mengen dunkelbraunen Niederschlag in Kupferoxydauflösungen.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Kupfer aus seinen Auflösungen als einen schwarzen Ueberzug nieder.

Die Kupferoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen schmutzigweifsen Niederschlag, dessen Farbe erst richtig erkannt werden kann, nachdem

die Flüssigkeit, die dann freies Jod enthält, abgegossen ist. Der Niederschlag löst sich im Uebermaafs des Fällungsmittels auf.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bildet in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der sich durch hinzugefügtes caustisches Ammoniak sehr leicht zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit auflöst. — Der rothbraune Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure leicht auflöslich.

Die im Wasser auflöslichen Kupferoxydsalze können beim Zutritt der Luft, ohne sich zu zersetzen, nicht geglüht werden; indessen, wenn die Hitze nicht zu stark ist, wird das schwefelsaure Kupferoxyd nicht dadurch zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr können die Kupferoxydsalze sehr leicht erkannt werden. In Borax und Phosphorsalz aufgelöst, bilden sie in der äufsern Flamme eine schöne grüne Farbe, in der innern Flamme eine schmutzigbraunrothe. Ist die Menge des Kupferoxydsalzes sehr gering, so entsteht die braunrothe Farbe leicht durch einen Zusatz von Zinn. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der innern Flamme ausgesetzt, werden sie reducirt; selbst die kleinsten Spuren eines Kupferoxydsalzes können auf diese Weise durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe entdeckt werden, nachdem die Kohle abgeschlämmt wird. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, p. 99.)

Die Kupferoxydauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium erkannt werden. Von Nickelauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von caustischem Kali und gegen Schwefelwasserstoffwasser.

19. Silberoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Silberoxydauflösungen einen hellbraunen Niederschlag hervor, der im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist, aber durch hinzugefügtes caustisches Ammoniak aufgelöst wird.

Caustisches Ammoniak bewirkt, in sehr kleiner Menge zu Auflösungen von neutralen Silberoxydsalzen gesetzt, einen braunen Niederschlag, der mit grofser Leichtigkeit durch etwas mehr hinzugefügtes caustisches Ammoniak aufgelöst wird. Enthält die Silberoxydauflösung freie Säure, so entsteht bei der Sättigung mit caustischem Ammoniak kein Niederschlag. — In einer Silberoxydauflösung, zu der caustisches Ammoniak im Ueberschufs gesetzt worden ist, bewirkt eine Auflösung von caustischem Kali einen weifsen Niederschlag, wenn die Menge des Ammoniaks sehr gering gewesen ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der auflöslich im caustischen Ammoniak ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der auflöslich im caustischen Ammoniak ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der auflöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der in caustischem Ammoniak unlöslich ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. — War das phosphorsaure Natron kurz vor dem Versuche stark geglüht worden, und dann im Wasser aufgelöst, so bewirkt diese Auflösung in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in neutralen Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der in caustischem Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Silberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der Aehnlichkeit hat mit dem, der durch caustisches Ammoniak in Eisenoxydauflösungen entsteht.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bringt in Silberoxydsalzen einen schwarzen Niederschlag hervor, der unauflöslich in einem Ueberschufs des angewandten Fällungsmittels ist.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, giebt in Silberoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Silber aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Zunächst dem Zink ist das reducirte Silber schwarz, entfernt davon weifs.

Die Silberoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen, selbst beim Zusatz der kleinsten Quantität zu Silberoxydauflösungen, einen weifsen Niederschlag hervor. In sehr kleiner Menge bewirkt dieser Niederschlag eine weifse opalisirende Färbung und setzt sich nicht ab. In gröfseren Mengen ist er käseartig flockig. In caustischem Ammoniak löst er sich leicht auf, in verdünnten Säuren aber nicht.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der einen Stich in's Gelbe hat. In caustischem Ammoniak ist er nur sehr unbedeutend löslich; hingegen löslicher im Ueberschufs einer Auflösung von Jodkalium.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali erzeugt

in Silberoxydauflösungen einen dunkelrothbraunen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure und im caustischen Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen eine weifse Fällung, die metallisches Silber ist.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, dafs sie klar ist, bewirkt zuerst einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber. Wird in Silberoxydauflösungen indessen eine gröfsere Menge von Zinnchlorür hinzugefügt, so werden sie, besonders beim Erhitzen, braun durch reducirtes Silber.

Die weifsen oder wenig gefärbten Niederschläge des Silbers zeichnen sich dadurch noch besonders aus, dafs sie, im feuchten Zustande dem Lichte ausgesetzt, sich auf der Oberfläche schwärzen. Am leichtesten geschieht dies bei dem Niederschlage, der in Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure und Chlormetallauflösungen entsteht; wenig und fast gar nicht bei denen, die durch Auflösungen von Jodkalium und phosphorsaurem Natron gebildet werden.

Die im Wasser auflöslichen Silberoxydsalze können nicht, ohne eine Zersetzung zu erleiden, geglüht werden.

Die Auflösungen der neutralen Silberoxydsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Vor dem Löthrohr können die Silberoxydsalze dadurch leicht entdeckt werden, dafs sie, mit Soda gemengt, leicht zu metallischem Silber reducirt werden. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 101.)

Die Silberoxydauflösungen können sehr leicht erkannt werden durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure, und durch das Verhalten des durch Chlorwasserstoffsäure erzeugten Niederschlags gegen Ammoniak und gegen verdünnte Säuren.

20. Quecksilberoxydul.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in Quecksilberoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag hervor, der unlöslich in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels ist.

Caustisches Ammoniak bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der unlöslich in einem Uebermaafse von caustischem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen schmutziggelben Niederschlag, der durch's Kochen schwarz wird.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verursacht einen weifsen Niederschlag, der durch's Kochen unter Entweichung von Kohlensäuregas schwarz gefärbt wird.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt in geringer Menge einen grauen, in gröfserer Menge einen schwarzen Niederschlag in Quecksilberoxydulauflösungen hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen ebenfalls einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen gelatinösen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag hervor, der aber durch's Stehen weifs wird.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium verursacht in Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verhält sich eben so.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Quecksilber metallisch als einen grauen Ueberzug, welcher ein Amalgam von Zink und Quecksilber ist, nieder.

Die Quecksilberoxydulauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen, selbst in den kleinsten Mengen, zu Quecksilberoxydulauflösungen hinzugefügt, einen weifsen Niederschlag hervor, der in einfachen Säuren unauflöslich ist, und durch caustisches Ammoniak in einen schwarzen verwandelt wird.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen grünlichgelben Niederschlag, der durch einen gröfsern Zusatz schwärzlich, und durch einen noch gröfseren aufgelöst wird.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali giebt einen rothen Niederschlag in Quecksilberoxydulauflösungen.

Ein Tropfen einer Quecksilberoxydulauflösung, auf blankes Kupfer getröpfelt, und nach einiger Zeit Berührung mit demselben abgewischt, hinterläfst eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer, die durch Glühen desselben verschwindet.

Die Quecksilberoxydulsalze, die im Wasser auflöslich sind, verflüchtigen sich durch's Glühen, und werden dabei zersetzt.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Werden Quecksilberoxydulsalze in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit Soda gemengt und durch die Flamme des Löthrohrs geglüht, so sublimirt Quecksilber als ein grauer Anflug, in welchem durch Berührung mit einem Glasstäbchen leicht sichtbare Quecksilberkügelchen erkannt werden können. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 101.)

Die Quecksilberoxydulsalze können sehr leicht in ihren Auflösungen durch das Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure und des dadurch erzeugten Niederschlags gegen Ammoniak erkannt werden. Auf dem trocknen Wege kann man sich sehr leicht durch die Darstellung von Quecksilberkugeln von der Gegenwart des Quecksilbers überzeugen.

21. Quecksilberoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali erzeugt in Quecksilberoxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der unlöslich in einem Uebermaafs des caustischen Kali's ist. Wird eine zu geringe Menge des Fällungsmittels zur Quecksilberoxydauflösung gesetzt, so ist der Niederschlag mehr rothbraun. — Enthält die Quecksilberoxydauflösung Chlorammonium, so entsteht durch caustisches Kali ein weifser Niederschlag. Auch wenn die Auflösung sehr viel freie Säure enthält, so entsteht durch caustisches Kali ein weifslicher Niederschlag.

Caustisches Ammoniak bringt in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor, der unlöslich in einem Uebermaafse von caustischem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der unlöslich im überschüssig zugesetzten einfach kohlensauren Kali ist. Enthält die Quecksilberoxydauflösung Chlorammonium, so entsteht durch kohlensaures Kali ein weifser Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali bildet, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, einen braunrothen Niederschlag in salpetersaurer und schwefelsaurer Quecksilberoxydauflösung. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird im Anfange durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali nicht getrübt; nach einiger Zeit setzt sich indessen ein dunkelrothbrauner Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron erzeugt in salpetersauren und in schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag; in Quecksilberchloridauflösung hingegen nur eine sehr geringe Trübung.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor; in Quecksilberchloridauflösung hingegen keinen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Quecksilberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der durch längeres Stehen blau wird und Berlinerblau bildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in salpetersauren und schwefelsauren Quecksilberoxydauflösungen einen gelben, in Quecksilberchloridauflösung aber keinen Niederschlag.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, in sehr geringer Menge zu Quecksilberoxydauflösungen getröpfelt, erzeugt da, wo es mit denselben in Berührung kömmt, einen schwarzen Niederschlag, der aber durch Umschütteln, wenn noch viel vom Quecksilberoxydsalze unzersetzt vorhanden ist, vollständig weifs wird und sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Setzt man nach und nach mehr vom wasserstoffschwefligen Schwefelammonium hinzu, so wird der Niederschlag eine Mengung von Weifs und Schwarz, und bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist der Niederschlag vollständig schwarz und wird darin in der Kälte nicht aufgelöst.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, verhält sich gegen Quecksilberoxydauflösungen eben so, nur sind die Erscheinungen damit besser zu beobachten, als mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium.

Metallisches Zink verhält sich gegen Quecksilberoxydauflösungen wie gegen Quecksilberoxydulauflösungen.

Die Quecksilberoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt in Quecksilberoxydauflösungen einen zinnoberrothen Niederschlag hervor, der aber auflöslich im überschüssig zugesetzten Jodkalium, in der überschüssig vorhandenen Quecksilberoxydauflösung und in Chlorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht sehr verdünnten Quecksilberoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag.

Gegen metallisches Kupfer verhalten sich die Auflösungen des Quecksilberoxyds wie die des Quecksilberoxyduls.

Beim Glühen verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die Quecksilberoxydulsalze.

Die Auflösungen der neutralen Quecksilberoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Vor dem Löthrohre mit Soda werden die Quecksilberoxydsalze wie die Quecksilberoxydulsalze reducirt.

Die Quecksilberoxydsalze lassen sich sehr leicht durch ihr Verhalten gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, oder, da dieses zu concentrirt ist, bei kleinen Quantitäten besser durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser erkennen. Auf trocknem Wege kann man sich leicht durch die Bildung der Quecksilberkugeln von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen.

22. Goldoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali verursacht in Goldauflösung keinen Niederschlag; nach längerer Zeit färbt sich die Flüssigkeit etwas grünlich und setzt einen unbedeutenden schwarzen Niederschlag ab.

Caustisches Ammoniak erzeugt in Goldauflösung einen gelben Niederschlag.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bildet in Goldauflösung keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt unter Entwickelung von Kohlensäuregas in neutraler Goldauflösung einen gelben Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in Goldauflösung eine dunkle, grünlichschwarze Färbung von Gold, worauf sich nach längerer Zeit metallisches Gold absetzt. In der Hitze geschieht dies schneller und unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Goldauflösung eine smaragdgrüne Färbung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt keinen Niederschlag in Goldauflösungen.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium erzeugt in neutraler Goldauflösung einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich vollständig durch einen Ueberschufs des hinzugesetzten Fällungsmittels auflöst.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in Goldauflösung eine schwarze Fällung.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Gold aus seiner Auflösung metallisch als einen braunen voluminösen Ueberzug nieder.

Aufserdem bringen noch folgende Reagentien in Goldauflösung charakteristische Niederschläge hervor.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt eine schwarze Färbung in Goldauflösung; es setzt sich ein gelblichgrüner Niederschlag ab, und die Flüssigkeit enthält Jod aufgelöst.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt in sehr verdünnten Goldauflösungen zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder. In nicht zu sehr verdünnter Goldauflösung fällt die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt worden ist, dafs die Auflösung klar ist, bringt in der verdünntesten Goldauflösung eine purpurrothe Färbung hervor; in concentrirteren Auflösungen erhält man durch dieses Reagenz einen dunkelpurpurrothen Niederschlag, der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst.

Die Goldsalze zersetzen sich beim Glühen und werden dadurch reducirt.

Die neutrale Goldauflösung röthet das Lackmuspapier.

Die Goldauflösungen werden leicht durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Oxalsäure und von Zinnchlorür erkannt.

23. Zinnoxydul.

Die Auflösungen des Zinnoxyduls oder Zinnchlorürs, die mit so viel Säure versetzt werden müssen, dafs sie klar sind, bringen mit den verschiedenen Reagentien folgende Erscheinungen hervor:

Eine Auflösung von caustischem Kali verursacht in ihnen einen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschufs des caustischen Kali's auflöslich ist.

Caustisches Ammoniak bewirkt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich im Ueberschufs von caustischem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali giebt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ist.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der unlöslich im Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen gelatinösen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen weifsen Niederschlag, der auflöslich in freier Chlorwasserstoffsäure ist.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bewirkt in Zinnoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag, der durch ein sehr grofses Uebermaafs des Fällungsmittels aufgelöst wird, vorzüglich, wenn dies von gelber Farbe ist, und also einen Ueberschufs von Schwefel enthält. Aus dieser Auflösung fällt überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt in Zinnoxydulauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag hervor.

Eine Stange von metallischem Zink schlägt das Zinn aus den Zinnoxydulauflösungen metallisch als weifsgraue Blättchen nieder.

Eine Auflösung von Jodkalium erzeugt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen, käsigten Niederschlag, der einen Stich in's Gelbliche hat, und nach kurzer Zeit zinnoberroth wird. In einer grofsen Menge von überschüssig zugesetztem Jodkalium ist der Niederschlag auflöslich.

Die Zinnoxydulsalze werden durch's Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; die Auflösungen derselben röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr kann man in den Zinnoxydulsalzen das Zinn leicht reduciren, wenn man sie mit Soda mengt, und in der innern Flamme auf Kohle erhitzt. Das reducirte Zinnkorn kann dadurch erkannt werden, dafs es sich durch den Hammer ausplatten läfst, und zu einer grünen Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt, dieselbe undurchsichtig braunroth durch das entstandene Kupferoxydul färbt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 97.)

Die Zinnoxydulauflösungen können sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Goldauflösung erkannt werden (siehe pag. 62.).

24. Zinnoxyd.

Eine Auflösung von caustischem Kali bringt in den Auflösungen der Zinnoxydsalze einen weifsen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslich ist.

Caustisches Ammoniak bewirkt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen einen weifsen Niederschlag, der in einem grofsen Ueberschusse von caustischem Ammoniak vollständig auflöslich ist.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali bildet in den neutralen Zinnoxydsalzauflösungen, unter Entweichung von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschufs von einfach kohlensaurem Kali vollständig auflöslich ist. Durch längeres Stehen indessen bildet sich in dieser Auflösung wiederum ein weifser Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali erzeugt, unter Entweichung von Kohlensäuregas, ei-

einen weifsen Niederschlag, der sich nicht in einem Uebermaafs des angewandten Fällungsmittels wieder auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Zinnoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Auflösungen von Zinnoxydsalzen sogleich keinen Niederschlag. Nach einiger Zeit erscheint eine weifse Trübung, und nach längerem Stehen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer dicken, steifen, gelblichen Gallerte, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. In verdünnteren Auflösungen von Zinnoxydsalzen wird durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erst nach weit längerer Zeit eine Gallerte gebildet.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Auflösungen von Zinnoxydsalzen keinen Niederschlag hervor.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium erzeugt in neutralen Zinnoxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der in einem Ueberschusse des hinzugesetzten Fällungsmittels sich vollständig auflöst.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bewirkt in Zinnoxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach einiger Zeit erscheint ein gelber Niederschlag, dessen Menge sich durch längeres Stehen vermehrt. Dieser gelbe Niederschlag entsteht schneller, wenn eine Zinnoxydauflösung mit Schwefelwasserstoffwasser gekocht wird.

Eine Stange von metallischem Zink fällt aus Auflösungen von Zinnoxydsalzen, unter Wasserstoffgasentwickelung, einen weifsen gelatinösen Niederschlag, der Zinnoxyd ist.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt keinen Niederschlag in Zinnoxydauflösungen hervor.

Die Zinnoxydsalze werden durch's Glühen zersetzt; ihre Auflösungen röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr kann aus den Zinnoxydsalzen das Zinn eben so reducirt werden, wie aus den Zinnoxydulsalzen.

Die Zinnoxydauflösungen können leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen wasserstoffschwefliges Schwefelammonium erkannt werden. Von den Auflösungen der Arseniksäure werden sie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr am besten unterschieden.

25. Antimonoxyd.

In Auflösungen von Antimonoxyd, die mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt worden sind, dafs sie nicht mehr milchicht, sondern klar erscheinen, bringen die Reagentien folgende Erscheinungen hervor.

Eine Auflösung von caustischem Kali giebt einen weifsen Niederschlag, der nicht auflöslich ist im Ueberschufs des caustischen Kali's.

Caustisches Ammoniak verhält sich eben so.

Eine Auflösung von einfach kohlensaurem Kali gleichfalls.

Eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali gleichfalls.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet ebenfalls einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure ebenfalls. Diese beiden letzten Niederschläge können indessen wohl eben so gut durch den Wassergehalt der angewandten Fällungsmittel verursacht worden sein.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt

einen weifsen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist, und daher nicht durch den Wassergehalt des Fällungsmittels hervorgebracht sein kann.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag; nach längerer Zeit entsteht eine geringe Trübung, die durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure verschwindet.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bildet einen rothen Niederschlag, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels sich vollständig wieder auflöst.

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, bringt einen rothen Niederschlag hervor.

Eine Stange von metallischem Zink fällt das Antimon aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver nieder.

Die Antimonoxydsalze können nicht beim Zutritt der Luft, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, geglüht werden; die Auflösungen derselben, die immer sauer sind, röthen das Lackmuspapier.

Die Antimonoxydsalze werden durch die innere Flamme des Löthrohrs mit Soda zu Metall reducirt, das, wenn es geschmolzen ist, lange, ohne dafs es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden dicken weifsen Rauch entwickelt. Hört dieser auf, so umgiebt sich die übrig gebliebene Metallkugel mit einem Netzwerk von Krystallen, welches aus Antimonoxyd besteht. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 81.)

Antimonoxydauflösungen werden am leichtesten durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und wasserstoffschwefliges Schwefelammonium erkannt.

II. *Säuren.*

1. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure in den im Wasser löslichen Salzen wird am besten dadurch entdeckt, dafs in jeder Auflösung eines neutralen schwefelsauren Salzes durch die kleinste Menge einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu sich fast in allen Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum am besten eignet, ein weifser Niederschlag erzeugt wird, welcher durch hinzugesetzte freie Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure wählt, nicht aufgelöst wird. Hierbei ist zu bemerken, dafs, wenn zu der Auflösung eines zu untersuchenden Salzes erst Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum oder salpetersaurer Baryterde gesetzt worden ist, ein weifser Niederschlag von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde, der in freier Chlorwasserstoffsäure schwer löslich ist, erfolgen kann. Setzt man indessen mehr Wasser hinzu, so löst sich der Niederschlag vollständig auf, wenn er nicht aus schwefelsaurer Baryterde bestand. Durch die Unlöslichkeit der schwefelsauren Baryterde im Wasser und in freien verdünnten Säuren, kann ein Niederschlag derselben nicht mit ähnlichen verwechselt werden.

Auch in den Auflösungen von Bleioxydsalzen bewirken Auflösungen von schwefelsauren Salzen einen weifsen Niederschlag, der sich von ähnlichen weifsen Niederschlägen dadurch unterscheidet, dafs er sich in verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst. Sehr kleine Mengen von aufgelösten schwefelsauren Salzen werden indessen durch Auflösungen von Bleioxydsalzen lange nicht so gut entdeckt, wie durch Auflösungen von Baryterdesalzen.

Durch das Löthrohr entdeckt man schwefelsaure Salze, besonders solche, die kein eigentliches Metalloxyd enthalten, auf diese Weise: Man setzt etwas davon zu

einer klaren farbenlosen Perle, die man aus Soda und Kieselerde auf Kohle geblasen hat, und erhitzt diese durch die innere Flamme. Die Farbe wird dadurch dunkelbraun, oder bei kleinern Quantitäten nach dem Erkalten roth. Schmilzt man ein schwefelsaures Salz auf der Kohle mit Soda in der innern Flamme, nimmt es von der Kohle ab, legt es auf ein Silberblech und befeuchtet es, so wird dieses davon schwarz oder dunkelgelb. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 107.)

Die neutralen schwefelsauren Salze sind in Alkohol unauflöslich, ausgenommen das schwefelsaure Eisenoxyd.

Durch die Hitze werden die neutralen schwefelsauren Salze, wenn die Base derselben ein Alkali, oder eine alkalische Erde, oder auch Talkerde ist, nicht zersetzt. Die schwefelsauren Salze, die Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd und Kupferoxyd zur Base haben, werden erst durch eine sehr starke Hitze und gröfstentheils nur sehr unvollständig zersetzt. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd und auch mit Eisenoxydul und Zinnoxydul werden durch's Erhitzen beim Zutritt der Luft leicht zersetzt und hinterlassen reines Oxyd; die Verbindung der Schwefelsäure mit Silberoxyd hinterläfst reines Metall, und die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd hinterlassen keinen Rückstand.

2. Salpetersäure.

Die Salpetersäure in den im Wasser auflöslichen Salzen wird in den Auflösungen derselben schwerer erkannt, als wenn diese Salze in fester Form untersucht werden.

In den festen Substanzen findet man die Gegenwart der Salpetersäure durch folgende Versuche:

Mit Kohlenpulver gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt, verpuffen dieselben mit Funkensprühen.

Mit Kupferfeile gemengt und in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure, die mit sehr wenigem Wasser verdünnt worden ist, übergossen, entwickeln sie bei der gewöhnlichen Temperatur pomeranzengelbe Dämpfe. Nicht mit Kupferfeile gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie ungefärbte saure Dämpfe, die weifse Nebel bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, über die Oberfläche des Gemenges gehalten wird.

Löst man in Quecksilber etwas Zink auf, so dafs dadurch die Flüssigkeit des Quecksilbers nur wenig vermindert wird, übergiefst man etwas von diesem Amalgam in einem kleinen Porcellanschälchen mit neutraler Eisenchlorürauflösung, so dafs es davon bedeckt wird, und läfst nun eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes durch die Auflösung auf das Quecksilber fallen, so entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck da, wo das salpetersaure Salz gelegen hat. Durch diese Methode, die Runge angegeben hat (Poggendorff's Annalen, B. IX., pag. 479.), kann man die kleinsten Mengen eines festen salpetersauren Salzes entdecken. — Auch Flüssigkeiten, die Salpetersäure oder salpetersaure Salze enthalten, bewirken eine Schwärzung an mehreren Stellen des Amalgams, doch nicht so deutlich wie feste Salze.

Im aufgelösten Zustande erkennt man die salpetersauren Salze durch folgende Versuche:

Man setzt zu der Auflösung des salpetersauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas ächtes Blattgold; dieses wird dann beim Erhitzen aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Bleibt das Blattgold unaufgelöst, so ist keine Salpetersäure vorhanden.

Man setzt zu der Flüssigkeit etwas Schwefelsäure, und dann ein Eisenoxydulsalz in ganzen Krystallen, wozu man am besten schwefelsaures Eisenoxydul nehmen kann, und erwärmt das Ganze. Ist ein salpetersaures

Salz vorhanden, so wird die Flüssigkeit zunächst den Krystallen dunkel braunschwarz gefärbt, welche Farbe sich der ganzen Flüssigkeit mittheilt, wenn die Menge des salpetersauren Salzes bedeutend ist. Bei sehr verdünnten Auflösungen salpetersaurer Salze ist die dunkle Farbe der Flüssigkeit oft nicht wahrzunehmen.

Kleinere Mengen von aufgelöster Salpetersäure oder von salpetersauren Salzen entdeckt man dadurch, dafs man zu der Flüssigkeit, in welcher sie aufgelöst sind, so viel von einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure mischt, dafs sie dadurch deutlich schwach bläulich gefärbt wird, worauf man etwas Schwefelsäure hinzusetzt und sie zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wird dadurch entweder entfärbt, oder bei geringeren Mengen verliert sie die blaue Farbe und wird gelb. Setzt man zu der Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Chlornatrium, so läfst sich dadurch $\frac{1}{300}$ Salpetersäure mit Leichtigkeit noch entdecken. Diese Probe ist von Liebig angegeben. (Poggendorffs Annalen, B. XIII., pag. 200.)

Von diesen angeführten Versuchen geben diejenigen, nach welchen die Salpetersäure in den salpetersauren Salzen durch Kupferfeile und Schwefelsäure, so wie durch Schwefelsäure und Eisenoxydulsalz erkannt wird, die unzweideutigsten Resultate. Die Erscheinungen, die bei den andern Versuchen statt finden, können auch noch, aufser durch Salpetersäure, durch andere Substanzen hervorgebracht werden.

3. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure in den auflöslichen phosphorsauren Salzen wird, wenn diese in fester Form vorhanden sind, durch folgende Kennzeichen entdeckt:

Wird das feste phosphorsaure Salz mit Schwefelsäure befeuchtet, zwischen einer Zange mit Platinspitzen in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, so wird der äufsern

Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt. Diese Art, die Phosphorsäure durch das Löthrohr zu entdecken, ist von Fuchs angegeben worden. (Schweigger's Journal, B. XXIV., pag. 130.) Es ist hierbei zu bemerken, dafs die borsauren Salze ähnliche Erscheinungen zeigen.

Nach Berzelius entdeckt man die Phosphorsäure in den festen phosphorsauren Salzen durch das Löthrohr auf folgende Weise: Man schmilzt etwas vom Salze mit Borsäure auf Kohle vor dem Löthrohr zusammen, und schiebt, nachdem das Aufblähen aufgehört hat, ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht so in die Kugel, dafs er zu beiden Seiten aus derselben hervorragt; darauf erhitzt man dieselbe stark mit der innern Flamme. Die Glasperle wird nach dem Erkalten von der Kohle genommen und auf dem Ambofs, mit Papier bedeckt, durch einen leichten Hammerschlag entzwei geschlagen; hierbei scheidet sich Phosphoreisen als ein rundes metallisches Korn ab, das spröde ist und bei stärkeren Hammerschlägen zerspringt. Auf diese Weise wird nur ein etwas grofser Gehalt von Phosphorsäure entdeckt. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 111.)

Im aufgelösten Zustande erkennt man die Phosphorsäure in den neutralen phosphorsauren Salzen durch folgende Versuche:

In den Auflösungen derselben bringt eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag hervor. Sind die Auflösungen des phosphorsauren Salzes und des angewandten salpetersauren Silberoxyds neutral, so röthet die über dem gelben Niederschlag stehende Flüssigkeit das Lackmuspapier. Der gelbe Niederschlag ist im freien Ammoniak und in Salpetersäure auflöslich. — Ist das auflösliche phosphorsaure Salz stark geglüht worden und dann aufgelöst, so bringt diese Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag hervor.

In den Auflösungen der neutralen phosphorsauren

Salze bewirken Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, so wie auch Kalkwasser, weifse Niederschläge, die in freien Säuren auflöslich sind. Die erhaltenen Niederschläge sind in einer sehr grofsen Menge einer Auflösung von Chlorammonium auflöslich, doch bedeutend weniger löslich, wenn freies Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt wird. Eine Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd erzeugt in Auflösungen phosphorsaurer Salze einen weifsen Niederschlag, der in freier Essigsäure fast unlöslich ist. Sammelt man diesen Niederschlag des phosphorsauren Bleioxyds, und schmilzt ihn auf Kohle durch die äufsere Flamme des Löthrohrs, so krystallisirt das geschmolzene Korn deutlich beim Abkühlen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 260.)

Von diesen angeführten Versuchen ist eigentlich kein einziger, der letzte vielleicht ausgenommen, so entscheidend, dafs er mit grofser Gewifsheit die Gegenwart der Phosphorsäure darthun kann. Man erkennt daher vorzüglich die Phosphorsäure dadurch mit Bestimmtheit, dafs man in der zu untersuchenden Auflösung die Abwesenheit anderer Säuren, deren Reactionen mit der der Phosphorsäure Aehnlichkeit haben, mit Gewifsheit darthut.

4. Arseniksäure.

Die Arseniksäure in den auflöslichen arseniksauren Salzen wird, wenn diese in fester Form vorhanden sind, durch folgende Kennzeichen entdeckt.

Auf Kohle, mit Soda gemengt und durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, entwickeln sie den bekannten knoblauchartigen Geruch des regulinischen Arseniks. Mit Kohlenpulver und etwas Borsäure gemengt, und in einer Glasröhre erhitzt, die an einem Ende zugeschmolzen ist, setzen sie einen metallischen Spiegel von Arsenik, von dem die kleinste Spur durch den charakte-

ristischen Geruch beim Erhitzen deutlich erkannt werden kann, in den kältern Theil der Glasröhre ab.

Im aufgelösten Zustande erkennt man die Arseniksäure in den arseniksauren Salzen durch folgende Versuche:

Schwefelwasserstoffwasser, oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, erzeugt in der durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, sauer gemachten Auflösung des arseniksauren Salzes, einen hellgelben Niederschlag, der sich aber nicht sogleich erzeugt, sondern erst nach sehr langem Stehen, oder schneller, wenn man das Ganze, wenn ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoffwasser vorhanden ist, kocht. Dieser Niederschlag ist im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium leicht auflöslich, wodurch er sich leicht von dem Niederschlag unterscheidet, der in Cadmiumoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser entsteht.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium giebt in Auflösungen neutraler arseniksaurer Salze keinen Niederschlag; setzt man dann aber eine Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, hinzu, so entsteht, unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas, ein hellgelber Niederschlag, doch auch nicht sogleich, sondern nur dann schneller, wenn das Ganze erhitzt wird.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd verursacht in Auflösungen arseniksaurer Salze einen braunen Niederschlag. Waren die Auflösungen des arseniksauren Salzes und des salpetersauren Silberoxyds neutral, so röthet nachher die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit das Lackmuspapier. Der braune Niederschlag ist in freier Salpetersäure und im freien Ammoniak leicht auflöslich.

Die Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium und Kalkwasser, und die Auflösungen von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd, verhalten sich gegen Auflösungen arseniksaurer Salze wie gegen

Auflösungen phosphorsaurer Salze, mit dem Unterschiede, dafs die Niederschläge von arseniksaurer Baryterde und Kalkerde weit leichter in einer Auflösung von Chlorammonium löslich sind, als die entsprechenden phosphorsauren Verbindungen. Sie sind schwerer löslich, wenn die Flüssigkeit freies Ammoniak enthält. Es mufs ferner bemerkt werden, dafs das durch essigsaures und salpetersaures Bleioxyd erhaltene arseniksaure Bleioxyd sich vor dem Löthrohre anders verhält, wie das phosphorsaure Bleioxyd. Auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, wird es mit starkem Rauche und unter Arsenikgeruch zu regulinischem Blei reducirt.

Von diesen angeführten Versuchen geben die durch das Löthrohr und mit Schwefelwasserstoffwasser angestellten ein entscheidendes Resultat. Was den letztern betrifft, so mufs noch bemerkt werden, dafs man durch den durch Schwefelwasserstoffgas in den sauren Auflösungen arseniksaurer Salze entstandenen Niederschlag noch mit dem verwechseln kann, der in sauer gemachten Zinnoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht; denn beide werden durch hinzugesetztes wasserstoffschwefliges Schwefelammonium aufgelöst.

5. Borsäure.

Die Borsäure in den borsauren Salzen erkennt man vorzüglich daran, dafs man dieselben im gepulverten Zustande, mit einigen Tropfen Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen oder in einem Platintiegel befeuchtet, darauf mit Alkohol übergiefst und diesen dann anzündet; er brennt dann mit einer grünen Flamme, die besonders deutlich ist, wenn das Ganze umgerührt wird. Es ist nöthig, dafs das zu untersuchende borsaure Salz frei von einem Chlormetalle ist, weil dies allein schon, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, der Flamme eine grüne Farbe durch Bildung von Chlorwasserstoffäther mittheilt;

doch ist in diesem Falle die Farbe der Flamme mehr blaugrün, und schwer mit der zu verwechseln, die durch die Gegenwart der Borsäure entsteht.

Werden auflösliche borsaure Salze kochend mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystallschuppen von Borsäure ab, die von der freien Schwefelsäure durch Wasser befreiet, befeuchtetes blaues Lackmuspapier röthen, und auf befeuchtetes Curcumapapier gelegt, dieses bräunen.

In den Auflösungen der borsauren Salze werden, durch Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, so wie auch durch Kalkwasser, weifse Niederschläge erzeugt; doch wenn die Auflösungen zu sehr verdünnt sind, so geschieht dies nicht; eben so verhalten sich Auflösungen von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd. Durch neutrale Silberoxydauflösungen entsteht ein weifser, in Salpetersäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag.

Nach Turner entdeckt man durch das Löthrohr die borsauren Salze auf die Weise, dafs man das Salz mit einem Gemenge von einem Theile gepulverten Flufsspaths und $4\frac{1}{2}$ Theilen zweifach schwefelsauren Kali's und etwas Wasser vermischt, und auf Platindraht der Spitze der innern Flamme des Löthrohrs aussetzt. Kurz nach dem Schmelzen erscheint eine grüne Farbe um die Flamme, welche aber bald verschwindet und nicht wieder erscheint. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 113.)

Von diesen angeführten Versuchen, um die Borsäure zu entdecken, giebt der zuerst beschriebene das entscheidendste Resultat.

6. Kohlensäure.

Die Kohlensäure in den kohlensauren Salzen wird dadurch sehr leicht entdeckt, dafs diese sowohl in fester Form als auch in nicht gar zu sehr verdünnten Auflö-

sungen durch hinzugefügte verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder durch eine andere der stärkeren Säuren ein Brausen von Kohlensäure, die entweicht und geruchlos ist, erzeugen.

Die Auflösungen der auflöslichen kohlensauren Salze bläuen das rothe Lackmuspapier, sie mögen einfach oder zweifach kohlensaure Salze sein; erstere bläuen dasselbe indessen stärker. Sie erzeugen mit Kalkwasser, mit Auflösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum und von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyde weifse Niederschläge, die alle unter Brausen in Säuren auflöslich sind.

Dadurch, dafs die Auflösungen der kohlensauren Salze ein Brausen von entweichender, geruchloser Kohlensäure beim Zusatz verdünnter Säuren bewirken, können sie leicht erkannt und nicht mit andern Salzen verwechselt werden.

7. Chlor in Chlormetallen.

Sind die Chlormetalle in fester Form vorhanden, so erkennt man sie durch folgende Eigenschaften:

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, entwickeln sie unter Brausen saures Gas, welches Chlorwasserstoffgas ist, und weifse Wolken bildet, wenn ein Glasstab, mit flüssigem Ammoniak befeuchtet, darüber gehalten wird. Von den auflöslichen Chlormetallen ist dies nicht der Fall beim Quecksilberchlorid, welches von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird, und auch beim Zinnchlorür, welches die Schwefelsäure desoxydirt.

Mit Mangansuperoxyd, oder mit rothem oder braunem Bleioxyde gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickeln sie Chlorgas, das an seinem charakteristischen Geruche bemerkbar ist, und in gröfserer Menge ein befeuchtetes Lackmuspapier, das darüber gehalten wird, bleicht.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Chlormetalle,

nach Berzelius, auf die Weise, dafs man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die man aus Kupferoxyd und Phosphorsalz geblasen hat, und dann die Flamme des Löthrohrs darauf leitet. Diese umgiebt sich dann mit einer blauen Farbe. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 108.)

In ihren Auflösungen erkennt man die Chlormetalle daran, dafs in ihnen ein weifser Niederschlag durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorgebracht wird. Dieser Niederschlag erscheint in gröfseren Massen käsig, wird durch die Einwirkung des Lichtes auf der Oberfläche dunkel violett, und ist in verdünnter Salpetersäure unauflöslich, in hinzugesetztem caustischen Ammoniak hingegen sehr leicht löslich. Durch diesen Niederschlag kann man in Auflösungen sehr leicht die Chlormetalle entdecken, denn die unlöslichen Niederschläge, welche eine Silberoxydauflösung in Auflösungen anderer Salze, von denen hier die Rede ist, bildet, sind in verdünnter Salpetersäure auflöslich.

8. Fluor in Fluormetallen.

Die Fluormetalle erkennt man in fester Form vorzüglich durch folgende Eigenschaften:

Eine Glasplatte wird mit Wachs auf die Art bestrichen, dafs man sie erwärmt und etwas Wachs auf ihr schmelzen läfst, wodurch sie einen Ueberzug davon erhält. Mit einer Nadel macht man darauf in dem Wachsüberzuge Schriftzüge, und legt sie über einen Platintiegel, in welchem etwas des Fluormetalls mit Schwefelsäure kurz vorher übergossen worden ist. Man erwärmt den Tiegel so vorsichtig, dafs das Wachs nicht schmilzt; darauf läfst man ihn erkalten und kratzt das Wachs von der Platte ab. Man wird dann eine starke Aetzung des Glases da bemerken, wo die Schriftzüge im Wachse gemacht worden waren.

In Ermangelung eines Platintiegels mengt man das

gepulverte Fluormetall mit Schwefelsäure zu einem Brei, und legt diesen auf die mit Wachs überzogene Glasplatte, nachdem in dem Ueberzuge Schriftzüge gemacht worden sind. Nach längerer Einwirkung spült man den Brei fort, kratzt das Wachs ab, und wird nun eine Aetzung des Glases, wo die Schriftzüge gemacht sind, bemerken. Hiezu braucht man indessen eine gröfsere Menge des Fluormetalls.

Im aufgelösten Zustande kann man die Fluormetalle daran erkennen, dafs die Auflösung derselben, wenn sie nicht zu sehr verdünnt ist, mit Schwefelsäure versetzt, auf dieselbe Weise Aetzung in Glas bewirkt.

Durch das starke Angreifen des Glases können die Fluormetalle sehr leicht erkannt und nicht mit andern Substanzen verwechselt werden.

9. Schwefelmetalle.

Die im Wasser auflöslichen Schwefelmetalle entwickeln beim Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoffgas, und zwar unter Brausen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind. Dieses Gas ist durch seinen bekannten stinkenden Geruch so leicht zu erkennen, dafs durch die Entwickelung desselben, beim Zusatz einer Säure, die Schwefelmetalle sehr leicht erkannt werden können. Zur Zersetzung derselben dient am besten verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, aber nicht Salpetersäure.

Die Auflösungen der Schwefelmetalle, die keinen Ueberschufs von Schwefel enthalten, verhalten sich gegen die Auflösungen der Metalloxyde, wie das wasserstoffschweflige Schwefelammonium, dessen Verhalten im Vorhergehenden abgehandelt worden ist.

Zweiter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die pag. 4. aufgeführt worden sind.

Ist die zu untersuchende Verbindung im Wasser sehr schwer auflöslich oder ganz unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Hierzu eignet sich in den meisten Fällen am besten Chlorwasserstoffsäure. Die Verbindung wird in einem kleinen Gläschen mit dieser Säure, die in einem mäfsig verdünnten Zustande sein mufs, übergossen und, wenn die Auflösung nicht schnell genug erfolgen will, damit etwas erhitzt, worauf dann in den meisten Fällen eine vollständige Auflösung erfolgt. In den Fällen, wo das Salz Quecksilberoxydul, Silberoxyd oder Bleioxyd zur Base hat, mufs statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure angewandt werden; auch wenn die Verbindung ein Schwefelmetall ist, mufs man sich der Salpetersäure bedienen, und durch Erhitzen die Zersetzung bewirken.

I. *Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.*

Die mit Wasser verdünnte saure Auflösung des unlöslichen Salzes wird zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die

die Base zu denen von No. 14. bis No. 25., und ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, befolgt man dieselbe Anleitung, die pag. 5. bis pag. 7. gegeben worden ist. Hierbei ist zu bemerken, dafs, wenn Arseniksäure in dem unlöslichen Salze enthalten ist, auch diese aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt wird. Es ist indessen in den meisten Fällen leicht, durch Schwefelwasserstoffgas das aus der sauren Auflösung fällbare Metalloxyd früher zu fällen, als die Arseniksäure. Die Arseniksäure wird durch Schwefelwasserstoffgas erst nach längerer Zeit, und nur durch Erhitzen, schneller gefällt; die Oxyde hingegen werden früher und mit eigenthümlicher Farbe niedergeschlagen, so dafs man diese gefällten Schwefelmetalle schnell filtriren, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit, die stark nach Schwefelwasserstoffgas riechen mufs, aufkochen kann, um zu sehen, ob dadurch noch ein Niederschlag von Schwefelarsenik bewirkt wird. Zur Bestätigung mufs man dann nie unterlassen, das unlösliche Salz auf Arseniksäure durch das Löthrohr auf die Weise, wie es oben pag. 73. angeführt worden ist, zu prüfen.

Entsteht in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser, gehört also die Base nicht zu denen von No. 14. bis No. 25., so übersättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak und setzt dann wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzu. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, oder ist schon bei Uebersättigung der Auflösung durch Ammoniak ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium schwarz wird, so gehört die Base zu denen von No. 11. bis No. 13., und ist entweder Eisenoxydul, Nickeloxyd

oder Kobaltoxyd. Um zu sehen, welche von diesen Basen im Salze enthalten sei, prüft man kleine Quantitäten des festen Salzes vor dem Löthrohr, wodurch besonders Kobaltoxyd leicht entdeckt wird, hingegen Eisenoxydul und Nickeloxyd sich etwas schwerer unterscheiden lassen. Hat man hinsichtlich dieser beiden Oxyde durch das Löthrohr kein sicheres Resultat erhalten, so prüft man etwas der sauren Auflösung des Salzes durch Kaliumeisencyanürauflösung.

Hat der durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium bewirkte Niederschlag eine fleischrothe, die dem Schwefelmangan eigenthümliche, Farbe, oder ist schon durch die Uebersättigung mit Ammoniak ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium jene fleischrothe Farbe erhält, so ist die Base des Salzes Manganoxydul.

Ist hingegen durch Uebersättigung der sauren Flüssigkeit des Salzes vermittelst Ammoniak's ein weifser Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium seine Farbe nicht verändert, so ist die Base entweder Zinkoxyd oder Thonerde; indessen auch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde können durch Ammoniak gefällt worden sein, wenn sie im unlöslichen Salze mit Phosphorsäure, oder Borsäure, oder ihre Metalle mit Fluor verbunden sind. Um diese Substanzen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Die Gegenwart des Zinkoxyds erkennt man, wenn etwas des festen unlöslichen Salzes mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle erhitzt, oder auch blofs mit Kobaltsolution befeuchtet, erhitzt wird. Uebrigens, wenn die Menge des Ammoniaks, das zur Sättigung der sauren Auflösung des Salzes angewandt wurde, grofs ist, so wird der dadurch entstehende Niederschlag wieder zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, in welcher wasserstoffschwefliges Schwefelammonium indessen einen weifsen

Niederschlag, der unlöslich im caustischen Kali und Ammoniak ist, hervorbringt.

Die Gegenwart der Thonerde erkennt man, wenn etwas des festen Salzes, mit Kobaltsolution befeuchtet, durch das Löthrohr erhitzt wird; ferner auch daran, dafs der durch Uebersättigung mit Ammoniak in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Uebermaafs einer Auflösung von caustischem Kali auflöslich ist. Auch wenn zu diesem Niederschlage wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzugefügt worden ist, so löst ihn ein Uebermaafs von Kali auf.

Die Gegenwart der Strontianerde und Baryterde erkennt man daran, dafs in der mit vielem Wasser verdünnten sauren Auflösung des Salzes verdünnte Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag hervorbringt. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, wenn Baryterde vorhanden ist; hingegen, wenn Strontianerde die Base ist, so wird nichts gefällt.

Die Anwesenheit der Kalkerde entdeckt man, wenn man zu der concentrirten sauren Auflösung des Salzes erst Schwefelsäure und dann Alkohol setzt. Entsteht dann ein weifser Niederschlag, so kann man mit Bestimmtheit auf die Gegenwart der Kalkerde schliefsen, wenn man sich vorher überzeugt hat, dafs Baryterde oder Strontianerde nicht vorhanden sind.

Die Gegenwart der Talkerde in den festen im Wasser unlöslichen Salzen kann man am besten durch das Löthrohr vermittelst Kobaltsolution entdecken. Man wird schon darauf geleitet, dafs Talkerde die Base im Salze sei, wenn man sich überzeugt hat, dafs von den andern erdigen Basen keine vorhanden ist.

Entsteht nun in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, entsteht ferner kein Niederschlag durch Uebersättigung der sauren Auflösung vermittelst Ammoniak und durch Hinzufügen von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, so setzt man zu einem Theile der sauren, mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes eine Auflösung von kohlensaurem Kali. Entsteht nun, nachdem die Auflösung mit dem Alkali übersättigt worden ist, entweder sogleich oder doch nach längerem Kochen ein Niederschlag, so ist die Base eine unter denen von No. 7. bis No. 4., entweder Talkerde, Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde.

Um diese von einander zu unterscheiden, setzt man zu der sauren sehr verdünnten Auflösung des Salzes ein wenig verdünnte Schwefelsäure oder die Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so ist die Base entweder Strontianerde oder Baryterde. — Die Gegenwart der letzteren erkennt man, wenn in einem andern Theile der sauren verdünnten Auflösung des Salzes durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag nach einiger Zeit erzeugt wird.

Die Kalkerde erkennt man darauf, wenn jene Basen nicht zugegen sind, daran, dafs in der Auflösung, nachdem eine Auflösung von Chlorammonium hinzugesetzt und sie mit Ammoniak gesättigt worden ist, durch Auflösungen oxalsaurer Salze ein weifser Niederschlag entsteht.

Geschieht dies nicht, so setzt man zu derselben Flüssigkeit, in welcher durch eine Auflösung eines oxalsauren Salzes die Abwesenheit der Kalkerde gefunden wurde, phosphorsaures Natron hinzu. Entsteht nun ein weifser Niederschlag, ungeachtet freies Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden ist, so kann man von der Gegenwart der Talkerde überzeugt sein.

Auf Alkalien braucht man die im Wasser unlösliche Verbindung nicht zu untersuchen, da diese mit den Säu-

ren, von denen hier die Rede ist, nur im Wasser auflösliche Verbindungen geben.

II. *Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.*

Man übergiefst zuerst etwas des trocknen Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch sich die Kohlensäure durch Entwickelung eines geruchlosen Gases unter Brausen zu erkennen giebt. Ist ein im Wasser unlösliches kohlensaures Salz nicht gepulvert, sondern in festen Stücken, so entwickelt sich oft das Kohlensäuregas erst dann, wenn das Ganze erwärmt wird; auch darf die angewandte Säure nicht zu concentrirt sein. Entwickelt sich durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Brausen ein Gas, das den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases hat, so ist Schwefel, verbunden mit einem Metalle, in der zu untersuchenden Verbindung enthalten.

Man prüfet darauf die unlösliche Verbindung auf glühenden Kohlen auf Salpetersäure, die nur dann im Salze enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist, und vor dem Löthrohr auf Kohle auf Arseniksäure, deren Gegenwart man indessen schon bei den Versuchen, die Base des Salzes zu finden, entdeckt hat.

Man untersucht darauf, ob die Verbindung, mit Schwefelsäure in einem Platintiegel übergossen und erwärmt, das Glas ätzt, wodurch man sich von der Gegenwart eines Fluormetalls überzeugt; oder ob sie mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben eine grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt.

Man löset einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzet zu der mit Wasser verdünnten sauren Auflösung etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde. Ent-

steht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die zu untersuchende Substanz eine Chlorverbindung.

Man übergiefst einen Theil der Verbindung mit Salpetersäure, und erhitzt das Ganze. Entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entweichen von gelben Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, der sich aber nicht im Anfange, sondern erst bei fortgesetztem Digeriren mit Salpetersäure, mit seiner charakteristischen Farbe zu erkennen giebt; bewirkt dann ferner die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit einen weifsen unlöslichen Niederschlag durch Hinzufügung einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, so ist die Verbindung ein Schwefelmetall. Nur wenn die Verbindung Schwefelquecksilber ist, mufs man statt der Salpetersäure Königswasser nehmen, denn von jener allein wird es nicht angegriffen; in diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor; indessen dann gehört auch die zu untersuchende Substanz eigentlich zu denen, von welchen im dritten Abschnitte die Rede sein wird. Ist die Verbindung Schwefelblei, Schwefelzinn oder Schwefelantimon, so erhält man durch Digestion mit Salpetersäure, aufser abgeschiedenem Schwefel, noch schwefelsaures Bleioxyd oder Zinnoxyd und Antimonoxyd. In letztern beiden Fällen mufs zur Zersetzung der Schwefelverbindung ebenfalls Königswasser, statt Salpetersäure, angewendet werden.

Endlich setzt man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von Chlorbaryum, oder zu der salpetersauren Auflösung des Salzes eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein weifser unlöslicher Niederschlag, so ist die Säure des Salzes Schwefelsäure, die in dem Salze vorzüglich nur dann enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist.

Wenn nun durch die angeführten Versuche die Säure nicht gefunden worden ist, so mufs Phosphorsäure in der

Verbindung zugegen sein. Die Gegenwart derselben, vorzüglich in unlöslichen Verbindungen, ist schwerer als die aller anderen Säuren zu entdecken. Es ist deshalb durchaus nothwendig, mehrere Versuche zu machen, um sich von der Anwesenheit dieser Säure zu überzeugen. — Enthält die zu untersuchende Verbindung ein Metalloxyd, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann, und also eins unter denen von No. 15. bis No 25. ist, so fället man das Oxyd durch Schwefelwasserstoffwasser. In der filtrirten Flüssigkeit, die durch Erhitzen vom aufgelösten Schwefelwasserstoff befreit werden mufs, ist alsdann, aufser der zum Auflösen der Verbindung angewandten Säure, die Phosphorsäure enthalten. Man sättiget sie durch Ammoniak, oder besser noch durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, in diesem Falle jedoch so, dafs die Flüssigkeit noch etwas sauer bleibt und das Lackmuspapier noch sehr deutlich röthet; man läfst das Gefäfs längere Zeit an einem warmen Orte stehen, damit das Kohlensäuregas so vollständig wie möglich entweichet, und füget dann so viel Ammoniak hinzu, dafs das Lackmuspapier schwach gebläuet wird. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder noch besser von Chlorcalcium, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde erzeugt wird, wenn nämlich Phosphorsäure zugegen, und die Abwesenheit der Arseniksäure und Borsäure, so wie auch die eines Fluormetalls bestimmt erwiesen ist. — Die Sättigung der sauren Flüssigkeit durch kohlensaures Kali ist deshalb der durch Ammoniak vorzuziehen, weil die phosphorsaure Kalkerde etwas auflöslich in einer Flüssigkeit ist, die Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthält, weshalb dann oft bei der nachherigen Prüfung mit Chlorcalcium kein Niederschlag entstehen kann, wenn man sehr wenig von der zu untersuchenden Substanz angewandt hat. — Enthält die zu untersuchende Verbindung ein Metalloxyd,

das aus der mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Flüssigkeit durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällt wird, und also eins unter denen von No. 9. bis No. 14. ist, so fället man dasselbe durch dieses Reagenz. Darauf macht man die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer, und läfst sie an einem warmen Orte so lange digeriren, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird nun von dem, durch Zerstörung des überschüssig hinzugesetzten wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums entstandenen Schwefel abfiltrirt, und ganz eben so mit ihr verfahren, wie es so eben beschrieben worden ist.

Ist die Phosphorsäure an eine Erde gebunden, so ist ihre Gegenwart noch schwerer zu entdecken. Ist die Erde Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde, so kann man, wenn man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure und Borsäure, so wie von der eines Fluormetalls überzeugt hat, sehr gut auf die Anwesenheit der Phosphorsäure schliefsen, wenn die Verbindung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak wiederum weifs gefällt wird, nachdem man gesehen hat, dafs sie kein durch Schwefelwasserstoffgas oder durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällbares Metalloxyd enthält. In den Auflösungen der im Wasser auflöslichen Salze sind die Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so wie auch die Talkerde, wenn Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze zugegen sind, nicht durch Ammoniak fällbar. Sie werden indessen aus sauren Auflösungen durch Ammoniak gefällt, wenn sie an Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure, oder ihre Metalle an Fluor gebunden sind.

Am schwierigsten ist indessen die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie mit Thonerde verbunden ist. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen die meisten Reagentien so wie reine Thonerde; die saure Auflösung wird durch Ammoniak eben so ge-

fällt, und die gefällte phosphorsaure Thonerde durch ein Uebermaafs von caustischem Kali und durch freie Säuren eben so aufgelöst, wie reine Thonerde. Um in der phosphorsauren Thonerde die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, löst man sie erst in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt darauf so viel von einer Auflösung von caustischem Kali hinzu, dafs die dadurch erst gefällte phosphorsaure Thonerde wieder vollständig aufgelöst wird, und fügt dann zu der Auflösung eine Auflösung von Kieselsäure in Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit). Es wird dadurch die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure und Kali als eine unlösliche, gelatinöse Masse entweder sogleich, oder nach einer Weile niedergeschlagen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man nun eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch, wenn Phosphorsäure vorhanden ist, ein Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde entsteht.

Man mufs hierbei nie unterlassen, die Anwesenheit der Phosphorsäure durch das Löthrohr zu entdecken zu suchen, auf die Weise, wie es oben pag. 72. angegeben ist.

Dritter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base, verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle, verbunden mit einem nicht metallischen Körper, bestehen, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die pag. 4. aufgeführt worden sind.

Zu diesen Verbindungen können nur folgende gehören: schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontian-

erde, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Schwefelquecksilber und sehr viele saure phosphorsaure, und einige saure arseniksaure Oxyde, wenn sie stark geglüht worden sind.

Was diese letztern betrifft, so können sie nur durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden; sie werden dann im Wasser auflöslich, wenn die Base nicht Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist. Man erkennt sie, indem man eine Probe davon durch das Löthrohr auf Arseniksäure und Phosphorsäure untersucht. Arseniksäure läfst sich sehr leicht dadurch entdecken; auf die Gegenwart der Phosphorsäure wird man am besten geführt, wenn man die Verbindung, mit Schwefelsäure befeuchtet, der Flamme des Löthrohrs aussetzt, wobei sich ein Phosphorsäuregehalt durch die grünliche Färbung der Flamme zu erkennen giebt.

Was die übrigen Verbindungen betrifft, so haben sie alle eine weifse Farbe, das Schwefelquecksilber ausgenommen, das schwarz oder roth sein kann, und sich durch die Farbe schon unterscheidet. Man übergiefst es, um es sicher zu erkennen, mit Königswasser, und erwärmt das Ganze. Es scheidet sich dann Schwefel ab, und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit giebt mit der Auflösung eines Baryterdesalzes einen in Säuren unlöslichen Niederschlag. Man wird ferner in der Flüssigkeit durch Reagentien die Anwesenheit des Quecksilberoxyds leicht finden. Leichter ist es, auf trocknem Wege die zu untersuchende Substanz für Schwefelquecksilber zu erkennen. In einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit Soda erhitzt, giebt es Quecksilberkugeln. Ohne Soda darin erhitzt, sublimirt sowohl das rothe, als auch das schwarze Schwefelquecksilber unverändert; das Sublimat giebt aber dann in jedem Falle ein rothes Pulver.

Von den andern Verbindungen, von denen auch

Chlorsilber oft eine grauschwarze, und im geschmolzenen Zustande eine gelbliche Farbe haben kann, unterscheidet man die drei letztern, nämlich Quecksilberchlorür, Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd, von den drei erstern, der schwefelsauren Kalkerde, der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Baryterde, dadurch, dafs sie, am besten im verkleinerten Zustande, mit etwas wasserstoffschwefligem Schwefelammonium übergossen, sogleich schwarz werden. Die einzelnen Verbindungen unterscheidet man dann folgendermafsen:

Man erhitzt eine kleine Quantität der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, ein wenig über einer kleinen Spirituslampe. Sublimirt die Verbindung vollständig, so ist sie Quecksilberchlorür; schmilzt sie, so ist sie Chlorsilber; bleibt sie unverändert, so ist sie schwefelsaures Bleioxyd. Um die gefundenen Resultate zu prüfen, untersucht man darauf noch die Substanz durch das Löthrohr auf Quecksilber, Silber oder Blei.

Bleibt die Substanz beim Uebergiefsen mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium unverändert, so hat sie zur Base Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde, an Schwefelsäure gebunden. Diese sind schwerer zu unterscheiden. Man kocht die Verbindung im gepulverten Zustande mit Wasser, filtrirt sie darauf, und theilt die abfiltrirte Flüssigkeit in zwei Theile. Zu dem einen Theile setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum; zu dem andern eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fällen ein weifser Niederschlag, und bleibt der erstere in Säuren unauflöslich, so ist die Substanz schwefelsaure Kalkerde.

Wird durch's Kochen der Substanz mit Wasser nichts aufgelöst, so kocht man sie im gepulverten Zustande mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Man filtrirt darauf, übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt, nachdem sie mit Wasser ver-

dünnt worden ist, eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu. Entsteht dadurch ein unlöslicher Niederschlag, so ist die Verbindung entweder schwefelsaure Strontianerde oder schwefelsaure Baryterde. Um diese beiden von einander zu unterscheiden, übergiefst man das, was beim Kochen mit der Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zurückgeblieben ist, mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand ab, dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, übergiefst sie mit Alkohol und zündet denselben an. Brennt er mit einer carminrothen Flamme, so ist die Substanz schwefelsaure Strontianerde. Ist dies nicht der Fall, so ist sie schwefelsaure Baryterde. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzen. Entsteht dadurch nach einer Weile ein Niederschlag, so rührt er von Baryterde her; entsteht keiner, so ist die zu untersuchende Substanz schwefelsaure Strontianerde.

Vierter Abschnitt.

*Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser leicht löslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die pag. 4. aufgeführt worden sind *).*

I. *Gang der Analyse, um die Basen zu finden.*

A. Man macht die concentrirte Auflösung des Salzes im Wasser etwas sauer, was am besten durch einige

*) Nach dieser und den folgenden beiden Anleitungen werden auch die Verbindungen qualitativ untersucht, die einfacher zusammengesetzt sind, und aus einer Base und einer Säure bestehen, von

Tropfen Chlorwasserstoffsäure geschieht; nur wenn Silberoxyd, Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran sehen kann, dafs beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu dieser Auflösung setzt man so viel Schwefelwasserstoffwasser, dafs die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Entsteht dadurch ein Niederschlag, vorzüglich wenn das Ganze erwärmt wird, so gehören die Basen zu denen von No. 15. bis No. 25., das heifst, es können in der Verbindung enthalten sein: Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd. Auch Eisenoxyd kann noch vorhanden sein, da bei der Gegenwart desselben aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nur Schwefel gefällt wird. Bildet sich in der sauren Auflösung ein milchicht weifser Niederschlag, so ist Eisenoxyd von den Basen, die durch dies Reagenz entdeckt werden können, ganz allein vorhanden. Es kann ferner noch Arseniksäure zugegen sein, doch dann kann die Verbindung als Basen nur Alkalien enthalten, wenn nicht viel einer freien Säure vorhanden ist. Giebt die sauer gemachte Auflösung der Verbindung mit Schwefelwasserstoffwasser beim Erwärmen einen gelben Niederschlag, der sich im wasserstoffschwefligem Schwefelammonium auflöst, so kann man sicher auf die Anwesenheit der Arseniksäure schliefsen, und bei neutralen Verbindungen auf die Abwesenheit von eigentlichen Metalloxyden und Erden, weil die Arseniksäure mit diesen im Wasser unlösliche Verbindungen bildet.

Man läfst den entstandenen Niederschlag sich setzen, gieſst die Flüssigkeit so viel wie möglich davon ab, setzt

---

denen man aber nicht weifs, dafs sie diese einfache Zusammensetzung haben.

zu dem Niederschlage etwas Ammoniak, und darauf wasserstoffschwefliges Schwefelammonium im Ueberschufs. — Löst der Niederschlag sich vollständig darin auf, so können in der Verbindung Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd enthalten sein.

Die Auflösung im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium verdünnt man mit Wasser und zersetzt sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dafs die Flüssigkeit etwas sauer wird. Dadurch werden die Schwefelverbindungen, die aufgelöst sind, mit der ihnen eigenthümlichen Farbe gefällt, sind aber gemengt mit Schwefel, der durch Zersetzung des wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums ausgeschieden wird, und die Farbe des Niederschlags lichter macht. Sind indessen mehrere der Oxyde, deren Schwefelmetalle im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium löslich sind, zugegen, so unterscheidet man sie folgendermafsen:

Das Goldoxyd erkennt man leicht durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn die Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt und mit wenigen Tropfen einer Auflösung von Zinnchlorür, die durch freie Chlorwasserstoffsäure klar gemacht worden ist, versetzt wird. — Auch erkennt man das Goldoxyd noch daran, dafs braunes metallisches Gold gefällt wird, wenn man zu der verdünnten Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt.

Die Gegenwart des Zinnoxyduls wird daran erkannt, dafs die Verbindung in vielen Fällen durch eine grofse Menge Wassers nicht klar, sondern milchicht aufgelöst wird; vorzüglich aber erkennt man sie durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn die Auflösung mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und eine verdünnte Goldauflösung hinzugesetzt wird.

Zinnoxyd und Antimonoxyd sind schwerer zu entdecken, wenn sie mit Metalloxyden zusammen vorkommen, deren Schwefelmetalle im wasserstoffschwefligen

Schwefelammonium auflöslich sind. Durch das Verhalten der gebildeten Schwefelmetalle vor dem Löthrohr, kann ihre Gegenwart dann noch am besten dargethan werden, so wie die des Antimonoxyds noch dadurch, dafs die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Verbindung, mit vielem Wasser verdünnt, milchicht wird, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält. Ist hingegen nur eins dieser beiden Oxyde, und kein anderes Oxyd, dessen Schwefelmetall durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium aufgelöst wird, vorhanden, so erkennt man sie vorzüglich durch die eigenthümliche Farbe ihrer Schwefelmetalle leicht.

Hat sich der, durch Schwefelwasserstoffgas in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium nicht völlig aufgelöst, oder ist durch dieses Reagenz gar nichts von dem Niederschlage aufgelöst worden, was man daran sieht, dafs nach der Digestion und Verdünnung mit Wasser, in der von dem unauflöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure, nur eine milchichte Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und kein Niederschlag eines Schwefelmetalls hervorgebracht wird, oder noch leichter daran, dafs nach der Digestion mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, wenn einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech über einer Spirituslampe abgedampft und dann geglüht werden, kein Rückstand auf dem Platin zurück bleibt, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein.

Man filtrirt den Niederschlag des Schwefelmetalls auf einem möglichst kleinen Filtrum und süfst ihn aus; darauf erwärmt man ihn mit reiner Salpetersäure. Es ist in den meisten Fällen bei qualitativen Untersuchungen nicht nöthig, den Niederschlag vorher vom Filtrum zu trennen; man kann ihn mit dem Filtrum mit Salpetersäure digeri-

ren. In der Hitze werden die Schwefelmetalle durch die Salpetersäure zersetzt; das Metall oxydirt sich und löst sich auf; es scheidet sich Schwefel ab, dessen Farbe durch längere Digestion gelb wird. Ist dies geschehen, so filtrirt man die Flüssigkeit vom unaufgelösten Schwefel.

Eine Ausnahme hiervon macht das Schwefelquecksilber, wovon nichts durch Salpetersäure aufgelöst wird, wenn diese nicht zu stark ist. Es bleibt mit der ihm in diesem Falle eigenthümlichen Farbe, die schwarz ist, zurück. Man untersucht es vor dem Löthrohr, und erkennt sehr leicht dadurch die Gegenwart des Quecksilbers, welches als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung enthalten sein kann. Ist es als Oxyd vorhanden, so sublimirt sich das erhaltene Schwefelquecksilber in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, unverändert. Ist es als Oxydul vorhanden, so zeigen sich zu gleicher Zeit neben sublimirtem Schwefelquecksilber noch Quecksilberkügelchen. Es kann ferner noch etwas schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben, wenn Bleioxyd in der Verbindung, und daher Schwefelblei unter den Schwefelmetallen zugegen ist. Indessen ist doch der gröfsere Theil des Bleioxyds aufgelöst, wenn die Digestion mit Salpetersäure nicht zu lange gedauert hat.

In der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung zeigt Ammoniak, im Uebermaafse hinzugesetzt, durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit die Gegenwart des Kupferoxyds an. — Setzt man zu einem andern Theile der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure, und entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der nicht durch Verdünnung mit vielem Wasser, wohl aber durch Hinzufügung von Ammoniak verschwindet, so ist Silberoxyd in der Verbindung. — Zu einem andern Theile der verdünnten Flüssigkeit setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure; entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist Bleioxyd in der Verbindung. — Man verdampft einen andern Theil

der

der Flüssigkeit, um den gröfseren Theil der Salpetersäure zu entfernen, und setzt dann viel Wasser hinzu; entsteht dadurch eine milchichte Trübung, so ist Wismuthoxyd in der Verbindung zugegen. — Die Gegenwart des Cadmiumoxyds in der Verbindung erkennt man, wenn man den Niederschlag der Schwefelmetalle, mit Soda gemengt, auf Kohle mit der innern Flamme des Löthrohrs behandelt. Es zeigt sich dann ein brauner Anflug, der nicht verwechselt werden mufs mit dem, der durch Blei- und Wismuthverbindungen unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird.

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage der Schwefelmetalle getrennt ist, welche aus der sauer gemachten Auflösung der Verbindung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden sind, wird eben so behandelt, als wenn in dieser sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag hervorgebracht worden wäre. Zuerst indessen mufs man untersuchen, ob in ihr noch fixe Basen enthalten sind. Es werden deshalb einige Tropfen davon auf Platinblech verdampft, und dann (das Abgedampfte) geglüht. Zeigt sich kein fixer Rückstand, so sind keine fixe Basen mehr in der Flüssigkeit, zeigt sich indessen ein Rückstand, so fährt man in der Untersuchung fort, und übersättigt die Auflösung durch Ammoniak; darauf setzt man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzu. Durch den entstandenen Niederschlag kann man auf die Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde schliefsen.

Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn mit Wasser aus, zu welchem einige Tropfen wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums hinzugefügt worden sind. Darauf digerirt man ihn mit dem Filtrum mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure so lange, bis das Ganze nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, die Flüssig-

keit wird dann abfiltrirt und mit etwas Salpetersäure erhitzt. Wird der Niederschlag nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und aufgelöst, was der Fall ist, wenn unter den durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällten Schwefelmetallen Schwefelnickel oder Schwefelkobalt enthalten ist, so digerirt man ihn gleich mit Salpetersäure, oder fügt nach dem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure noch Salpetersäure hinzu.

Zu der sauren Auflösung setzt man Ammoniak im Uebermaafs, filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn aus; er kann Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Sieht er weifs aus, so besteht er aus Thonerde allein; sieht er braun aus, so können beide Basen zugegen sein. Um dies bestimmt zu wissen, löst man ihn mit dem Filtrum in etwas Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, und setzt dann eine Auflösung von caustischem Kali im Uebermaafs hinzu. Hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde aber bleibt aufgelöst. Zu der filtrirten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorammonium, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht, wenn Thonerde in der Verbindung enthalten ist. Das gefundene Eisenoxyd kann als Oxyd, oder als Oxydul in der Verbindung zugegen gewesen sein; setzt man zu einer Auflösung der zu untersuchenden Verbindung eine Goldauflösung, und wird dadurch Gold regulinisch als braunes Pulver gefällt, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart des Eisenoxyduls.

Ist die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage, der durch caustisches Ammoniak entstand, abfiltrirt wird, blau gefärbt, so kann man auf die Gegenwart des Nickeloxyds, und ist sie schwach rosenroth gefärbt, auf die Gegenwart des Kobaltoxyds in der Verbindung schliefsen. Das Kobaltoxyd läfst sich übrigens, selbst in den kleinsten Quantitäten, und wenn es auch mit vielen andern Oxyden gemengt ist, sehr leicht durch das Löthrohr dadurch erkennen, dafs es dem Phosphorsalze und dem Borax in der

innern und äufsern Flamme eine intensiv blaue Farbe mittheilt.

Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von caustischem Kali versetzt. Entsteht dadurch ein hell apfelgrüner Niederschlag, so ist in der Verbindung Nickeloxyd; ist er anders gefärbt, und wird er, der Luft ausgesetzt, braun, so ist noch Manganoxydul darin enthalten, von dessen Gegenwart man sich sehr leicht durch das Löthrohr überzeugt.

Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch caustisches Kali entstand, wird mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium gefällt. Der Niederschlag wird auf der Löthrohrkohle etwas geröstet, und dann durch das Löthrohr sehr leicht auf Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Manganoxydul geprüft.

C. Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, die von dem Niederschlage abfiltrirt wurde, der durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium entstand, nachdem die sauer gemachte Auflösung der Verbindung durch Ammoniak übersättigt wurde. Man untersucht sie zuerst, ob sie noch freie Basen enthält; dies geschieht dadurch, dafs man einige Tropfen davon auf Platinblech abdampft, und die abgedampfte Masse glüht. Zeigt sich kein Rückstand, so braucht man die Untersuchung auf fixe Basen nicht weiter fortzusetzen, weil dann in der Flüssigkeit keine mehr enthalten sind; zeigt sich aber ein Rückstand, so können in der Flüssigkeit noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Natron und Kali zugegen sein. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, um das überschüssig hinzugesetzte wasserstoffschwefligе Schwefelammonium zu zerstören; darauf erwärmt man sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und filtrirt den ausgeschiedenen, fein zertheilten Schwefel davon ab. Hierauf setzt man zur Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak so lange, bis dies im Ueberschufs ist, und erwärmt sie etwas damit, um das

freie Kohlensäuregas zu verjagen. Der dadurch bewirkte Niederschlag kann Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten. Man löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf und setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure, oder besser, etwas einer ziemlich verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so können alle drei Erden vorhanden sein; trübt sich aber die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit, so ist blofs Kalkerde vorhanden. Im erstern Falle setzt man darauf zu einem Theile der verdünnten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure im Ueberschufs hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt den Niederschlag. Zu der filtrirten Flüssigkeit bringt man Ammoniak, um sie etwas damit zu übersättigen, und fügt darauf eine Auflösung von Oxalsäure oder einem oxalsauren Salze hinzu. Erhält man dadurch eine weifse Fällung, wenigstens nach einiger Zeit, so ist Kalkerde vorhanden, entsteht aber kein Niederschlag, so kann man von der Abwesenheit dieser Erde überzeugt sein. — Der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag, der aus Baryterde oder Strontianerde, oder aus beiden Erden zusammen besteht, und auch noch Kalkerde enthält, wenn die Gegenwart derselben sich in der abfiltrirten Flüssigkeit gezeigt hat, hingegen frei davon ist, wenn darin keine Kalkerde gefunden ist, wird durch das Löthrohr auf Strontianerde geprüft. Dies geschieht am besten, nach Berzelius (Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 246.), auf folgende Weise: Man behandelt etwas davon auf Kohle lange mit der innern Flamme, legt darauf die entstandene hepatische Masse auf Platinblech und löst sie durch einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf; die Flüssigkeit verdampft man nun bis zur Trockne, kratzt das Salz vom Platinbleche ab und legt es auf einen langen, schmalen, keilförmigen Papierstreifen, der mit Alkohol befeuchtet und angezündet wird. Färbt sich die Flamme bei der Berührung mit dem Salze roth, so besteht der

durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag entweder blofs aus schwefelsaurer Strontianerde, oder aus schwefelsaurer Strontianerde und schwefelsaurer Baryterde zusammen. Wird indessen die Flamme nicht roth gefärbt, so ist keine Strontianerde vorhanden. — Um sich zu überzeugen, ob neben der Strontianerde noch Baryterde zugegen sei, verfährt man auf folgende Weise: Zu einem Theile der chlorwasserstoffsauren Auflösung der alkalischen Erden setzt man Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so ist Baryterde vorhanden; entsteht keiner, so ist sie nicht zugegen. — Wenn Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden sind, so können in der davon abfiltrirten Flüssigkeit noch Talkerde, Natron und Kali enthalten sein. Man verdampft zuerst etwas davon auf Platinblech, und glüht das Abgedampfte, um zu sehen, ob ein Rückstand bleibt oder nicht. Um nun die einzelnen fixen Alkalien und auch die Talkerde zu finden, setzt man zu einem Theile der Flüssigkeit eine Auflösung von phosphorsaurem Natron. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag, so ist dadurch die Anwesenheit der Talkerde bewiesen. Ist dies nicht der Fall, so verdampft man den andern Theil der Flüssigkeit bis zur Trockne, und glüht den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel so lange, bis keine ammoniakalische Salze mehr verflüchtigt werden; darauf löst man ihn in sehr wenigem Wasser auf, setzt etwas Alkohol zur Flüssigkeit hinzu, und versetzt sie dann mit einer spirituösen Auflösung von Platinchlorid. Entsteht dadurch ein hellgelber Niederschlag, so ist Kali in der Verbindung enthalten. Bildet sich aber dadurch kein Niederschlag, so mufs Natron vorhanden sein, wenn man sich nämlich vorher auch von der Abwesenheit der Talkerde überzeugt hat, und doch weifs, dafs in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit noch feuerbeständige Bestandtheile enthalten sind. Hat man indessen durch Platinchlorid die Gegenwart des Kali's gefunden,

33464

so kann auch noch Natron vorhanden sein. Dies kann man jedoch, auch bei Gegenwart einer überwiegenden Menge von Kali, sehr leicht entdecken, wenn man etwas von dem geglühten Salze, ehe es in sehr wenigem Wasser aufgelöst wird, um durch Platinchlorid geprüft zu werden, auf Platindraht der Einwirkung der Spitze der innern Flamme des Löthrohrs aussetzt. Ist die äufsere Flamme dann blau gefärbt, so ist nur Kali zugegen; ist sie aber stark gelb gefärbt, so befindet sich entweder Natron allein, oder Natron und Kali zugleich in der Verbindung (p. 14. u. 15.). Durch Platinchlorid überzeugt man sich nun leicht von der Gegenwart oder Abwesenheit des Kali's; durch die Färbung der Flamme von der Gegenwart oder Abwesenheit des Natrons. — Ist indessen in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit wirklich Talkerde enthalten, wovon man sich durch phosphorsaures Natron überzeugt hat, so ist die fernere Untersuchung schwieriger. Dann verdampft man einen anderen Theil der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trocknifs, glüht den Rückstand und löst ihn in Wasser auf. Zu der Auflösung setzt man eine Auflösung von essigsaurer Baryterde im Ueberschufs, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält überschüssig zugesetzte essigsaure Baryterde, essigsaure Talkerde, und die Alkalien, wenn diese zugegen sind, im essigsauren Zustande. Man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den trocknen Rückstand. Wird dieser nun mit Wasser übergossen, so bleiben Baryterde und Talkerde, an Kohlensäure gebunden, oder letztere auch nach sehr starkem Glühen im reinen Zustande, ungelöst zurück, während die Alkalien, wenn diese zugegen sind, als kohlensaure Alkalien aufgelöst werden. Es ist nun leicht, sich von der Gegenwart und der Natur der Alkalien in der Auflösung zu überzeugen, wenn man sie durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt.

Bei dem Gange dieser Untersuchung ist es unmöglich,

sich von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen. Man erkennt dasselbe, wenn ein Theil der zu untersuchenden Substanz mit caustischer Kaliauflösung übergossen und etwas erwärmt wird. Es zeigt sich dann ein ammoniakalischer Geruch, und ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab bringt über der Oberfläche weifse Nebel hervor.

II. *Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.*

Man übergiefst zuerst einen Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um durch entstehendes Brausen sich von der Gegenwart der Kohlensäure oder des Schwefels zu überzeugen. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist von diesen nur Kohlensäure vorhanden; hat es aber den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist Schwefel als Schwefelmetall in der Verbindung. In diesem Falle kann übrigens auch noch Kohlensäure vorhanden sein, deren Gegenwart man bei dem ferneren Gange der Analyse findet.

Einen andern Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung, die neutral, oder wenigstens doch nicht sauer sein mufs, versetzt man mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Statt der Chlorbaryumauflösung nimmt man eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, wenn in der Verbindung Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalten sind; entsteht dadurch ein Niederschlag, so können Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure und auch Fluor in der Verbindung zugegen sein. Auch wenn Kohlensäure vorhanden ist, so wird durch diese ebenfalls ein Niederschlag beim Hinzufügen einer Auflösung von Chlorbaryum entstehen. — Man setzt darauf verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, oder statt dieser verdünnte Salpetersäure, wenn salpetersaure Baryterde angewandt ist. Wird der durch das Baryterdesalz ent-

standene Niederschlag hierdurch vollständig wieder aufgelöst, so ist keine Schwefelsäure in der Verbindung enthalten. Löst er sich mit Brausen auf, und erscheint er nicht wieder, wenn man die saure Auflösung, die aber doch nicht zu viel Säure, sondern nur so wenig wie möglich enthalten mufs, kocht, und mit Ammoniak sättigt, so rührt der durch das Baryterdesalz erzeugte Niederschlag nur von der Kohlensäure her, deren Gegenwart man auch schon vorher gefunden hat. Löst er sich unter Brausen in der Säure auf, und erscheint er durch Sättigung mit Ammoniak wieder, so war Kohlensäure mit einer oder mehreren der genannten Säuren vorhanden. Ist dies indessen nicht der Fall, so können noch Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure und Fluor in der Verbindung enthalten sein. Die Gegenwart der Arseniksäure erkennt man durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser. Die Anwesenheit keines Metalloxydes kann die Farbe des dadurch entstehenden Niederschlages undeutlich machen; denn wenn jene Säure vorhanden ist, so können nur Alkalien zugegen sein, weil sie mit Erden und Metalloxyden im Wasser unlösliche Verbindungen bildet, wenn dieselben nicht sauer sind. Man kann sich auch noch leichter durch das Löthrohr von der Anwesenheit der Arseniksäure überzeugen. Die Gegenwart der Borsäure erkennt man, wenn man zur Verbindung Schwefelsäure und Alkohol setzt, und diesen anzündet, an der grünlichen Farbe der Flamme des letztern (pag. 75.); die Gegenwart des Fluors an der Entbindung von Dämpfen, die das Glas ätzen, wenn die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt wird (pag. 78.); die Gegenwart der Phosphorsäure ist indessen weit schwerer zu entdecken. Hat man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure, Borsäure und des Fluors überzeugt, so wird die Gegenwart der Phosphorsäure dadurch bewiesen, dafs die concentrirte Auflösung der Verbindung, mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium versetzt, einen Niederschlag er-

zeugt, der durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verschwindet, und durch Sättigung mit Ammoniak wieder erscheint. Sind aber jene Säuren, oder nur eine oder einige derselben vorhanden, so mufs man sich auf andere Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen. — Ist nun von jenen Säuren blofs Arseniksäure vorhanden, so scheidet man diese durch Schwefelwasserstoffwasser ab. Man setzt so viel von diesem hinzu, dafs die Flüssigkeit, nachdem sie vorher sauer gemacht worden ist, stark danach riecht, kocht sie auf und scheidet das abgeschiedene Schwefelarsenik ab. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man sich dann, nachdem sie gesättigt ist, durch Auflösungen von Chlorbaryum oder Chlorcalcium von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen. — Ist blofs Fluor vorhanden, so übergiefst man die Verbindung mit Schwefelsäure, und erhitzt sie in einem kleinen Platintiegel so lange, bis sie nicht mehr dampft. Den Rückstand löst man im Wasser auf; zu der Auflösung setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum. Man sondert die entstandene schwefelsaure Baryterde durch Filtriren ab, und sättigt die abfiltrirte Flüssigkeit durch Ammoniak, wodurch sich nun bei Anwesenheit von Phosphorsäure ein Niederschlag zeigen wird. — Ist indessen Borsäure vorhanden, so kann man schon die Anwesenheit der Phosphorsäure dadurch erkennen, dafs der Niederschlag, der durch Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum hervorgebracht wird, nicht beim Zusatz von sehr vielem Wasser verschwindet, was der Fall sein würde, wenn blofs Borsäure zugegen wäre.

Ist nun in der concentrirten Auflösung der Verbindung durch eine Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt worden, der durch hinzugesetzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht wieder verschwindet, oder wovon nur ein Theil aufgelöst wird, so ist in der Verbindung Schwefelsäure vor-

handen. Ob nun neben dieser noch Arseniksäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Fluor zugegen sind, erfährt man bei Untersuchung der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist.

Von der Gegenwart einer Chlorverbindung überzeugt man sich, wenn in der Auflösung der zu untersuchenden Substanz eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag bewirkt, der durch verdünnte Salpetersäure nicht wieder verschwindet.

Von der Gegenwart der Salpetersäure endlich überzeugt man sich dadurch, dafs man etwas der Verbindung auf glühende Kohlen streut, wodurch bei Anwesenheit dieser Säure ein verpuffendes Geräusch entsteht. Auch die andern Methoden, diese Säure zu entdecken, welche pag. 70. angeführt worden sind, können hier angewandt werden.

Fünfter Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich im Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich sind, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die pag. 4. aufgeführt worden sind.

Die zu untersuchende Verbindung wird zuerst mit Wasser behandelt. Löst sich ein Theil derselben darin auf, so wird diese Auflösung eben so untersucht, wie es im vierten Abschnitt angegeben worden ist. — Löst sie sich nicht darin auf, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure, oder wenn Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilber-

oxydul vorhanden sind, in Salpetersäure auf. Die Einwirkung unterstützt man durch die Wärme, besonders in dem Falle, wenn Schwefelmetalle zugegen sind. Eben so behandelt man den Theil der Verbindung, der als Rückstand bleibt, wenn die Verbindung theilweise durch Wasser aufgelöst worden ist.

I. *Gang der Analyse, um die Basen zu finden.*

Der Gang der Analyse, um in der sauren Auflösung die Basen zu finden, ist wohl in vielen Stücken dem ähnlich, der im vierten Abschnitte bei der Analyse der im Wasser löslichen Verbindungen angegeben ist; er erhält indessen noch einige Modificationen, weil es bei der vorhergehenden Anleitung nicht nöthig war, Rücksicht auf Erden und eigentliche Metalloxyde zu nehmen, wenn Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und Borsäure vorhanden waren, und weil umgekehrt, wenn diese zugegen waren, die Abwesenheit jener dadurch schon hinlänglich bewiesen wurde, da die Verbindungen, welche sie unter einander bilden, im Wasser unlöslich sind. Aus demselben Grunde war es nicht nöthig, auf Schwefel zu untersuchen, wenn eigentliche Metalloxyde in der Verbindung zugegen waren.

A. Man setzt zur sauren Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, und behandelt darauf den entstandenen Niederschlag mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium gerade auf dieselbe Weise, wie es in der vorhergehenden Anleitung, pag. 93., angegeben worden ist. Ist Arseniksäure in der Verbindung, so wird diese ebenfalls durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt, und das gebildete Schwefelarsenik löst sich auch im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium auf. Wenn nun zu gleicher Zeit noch Zinnoxyd und Antimonoxyd vorhanden sind, so ist es oft schwer, die Gegenwart dieser drei Substanzen mit Sicherheit zu erkennen. Die Anwesenheit der Arsenik-

säure erkennt man dann leicht, wenn die Verbindung vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda behandelt wird; die Gegenwart des Antimonoxyds durch die in's Oraniengelbe fallende Farbe des Niederschlags, wenn die mit Wasser verdünnte Auflösung der Schwefelmetalle im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird; aber schwerer ist es dann bei Anwesenheit dieser beiden Substanzen zu bestimmen, ob Zinnoxyd noch zugegen sei oder nicht. Am besten ist es dann, die aus der mit Wasser verdünnten Auflösung im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle zu trocknen, und sie in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, stark, und wo möglich beim Ausschlufs der Luft, zu erhitzen, wodurch Schwefelarsenik und Schwefel sublimirt werden, und Schwefelzinn und Schwefelantimon im Minimum von Schwefel zurückbleiben. Man löst diese in concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen auf. Die mit Wasser verdünnte Auflösung enthält dann Antimonoxyd, und auch Zinnoxydul, wenn Zinnoxyd in der Verbindung enthalten war; die Gegenwart desselben kann durch Goldauflösung dann leicht entdeckt werden.

Haben sich die durch Schwefelwasserstoffwasser aus der sauren Auflösung der Verbindung gefällten Schwefelmetalle nicht gänzlich oder gar nicht in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium aufgelöst, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein. Man erkennt diese Metalle gerade eben so, wie es in dem vorhergehenden Abschnitt, pag. 96., angegeben worden ist.

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage getrennt ist, der durch Schwefelwasserstoffwasser entstanden ist, wird darauf auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitt erwähnt worden ist, untersucht, ob noch fixe

Basen darin enthalten sind. Ist dies der Fall, so übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, und fügt dann wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag kann herrühren von der Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde; es können aber auch in diesem Niederschlage noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten sein, wenn diese an Phosphorsäure oder Borsäure, oder wenn die Metalle derselben an Fluor gebunden sind. Diesen Niederschlag behandelt man fast eben so, wie es bei Untersuchung der unter ähnlichen Umständen gefällten Basen im vorigen Abschnitt angegeben worden ist. Er wird mit Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser digerirt, und die filtrirte Auflösung im ersteren Falle mit Salpetersäure erhitzt.

Darauf setzt man zur Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure. Sind Strontianerde und Baryterde in der Auflösung enthalten, so werden sie dadurch vollständig als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde niedergeschlagen. Auch Kalkerde, wenn eine grofse Menge davon vorhanden, und die Auflösung nicht zu verdünnt ist, wird zum Theil gefällt. Man filtrirt den Niederschlag und behandelt ihn mit vielem Wasser; wird dadurch nichts aufgelöst, so kann er nur schwefelsaure Strontianerde und Baryterde enthalten; wird aber etwas davon aufgelöst, so kann neben der Baryterde und Strontianerde noch Kalkerde zugegen sein. Von der Gegenwart derselben in der filtrirten Flüssigkeit kann man sich dann leicht durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes überzeugen. Den ungelösten Rückstand, der aus schwefelsaurer Strontianerde und Baryterde bestehen kann, prüft man durch das Löthrohr auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitte, pag. 100., angegeben worden ist. Zeigt sich dadurch die Abwesenheit der Strontianerde, so ist schwefelsaure Baryterde allein vorhanden; findet man aber dadurch die Gegenwart der Strontianerde, so kann neben derselben auch

noch Baryterde zugegen sein. Um dies genau auszumitteln, mufs man die schwefelsauren Erden mit einer Auflösung von einfach kohlensaurem Kali oder Natron kochen, die Flüssigkeit abgiefsen und den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure behandeln. In der chlorwasserstoffsauren Auflösung erkennt man dann durch Kieselfluorwasserstoffsäure die Gegenwart der Baryterde.

Die von den schwefelsauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Es werden dadurch vorzüglich nur Eisenoxyd und Thonerde gefällt, aber auch Talkerde, wenn Phosphorsäure in der Flüssigkeit ist. Man behandelt den Niederschlag mit einer Auflösung von caustischem Kali und kocht ihn damit, wodurch Eisenoxyd und Talkerde unaufgelöst bleiben, und ihre Phosphorsäure gröfstentheils verlieren, während Thonerde sich auflöst und aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von Chlorammonium niedergeschlagen werden kann. In dem unaufgelöst gebliebenen Rückstand erkennt man leicht die Gegenwart des Eisenoxyds durch's Löthrohr, die der Talkerde aber schwerer. Man mufs deshalb diesen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigen, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, der gröfste Theil der Talkerde aber aufgelöst bleibt, und in dieser Auflösung durch verschiedene Reagentien erkannt werden kann.

In der Flüssigkeit, die von dem durch Uebersättigung mit Ammoniak entstandenen Niederschlage, der Eisenoxyd, Thonerde und Talkerde enthalten kann, abfiltrirt worden ist, kann auch die gröfsere Menge des Nikkeloxyds, Kobaltoxyds, Manganoxyduls und des Zinkoxyds zugegen sein. Sie wird ganz eben so geprüft, wie es im vorigen Abschnitt, pag. 98., angegeben worden ist.

C. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium entstand, nachdem vorher die Auflösung durch Ammoniak übersättigt worden war, wird zuerst

untersucht, ob sie noch fixe Bestandtheile enthält, und wenn dies der Fall ist, gerade so untersucht, wie es bei der Flüssigkeit im Theile *C.* des vorigen Abschnittes, pag. 99., gezeigt worden ist. — Es ist nun noch zu bemerken, dafs es kaum nöthig ist, auf die Anwesenheit der Alkalien zu untersuchen, weil diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, im Wasser auflösliche Salze bilden.

II. *Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.*

Die Auffindung derselben ist schwieriger bei diesen Verbindungen, als bei denen, die im Wasser löslich sind.

Die Anwesenheit der Kohlensäure in allen, und des Schwefels in einigen dieser zu untersuchenden Substanzen erkennt man durch das Brausen, das entsteht, wenn ein Theil der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist nur Kohlensäure in der Verbindung, riecht es aber nach Schwefelwasserstoffgas, so können Schwefel und Kohlensäure zusammen in der Verbindung enthalten sein. In diesem Falle untersucht man das entweichende Gas auf Kohlensäure. Man übergiefst deshalb die zu untersuchende Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Korke verschlossen wird, der mit einem kleinen, zweimal rechtwinklicht gebogenen Entbindungsrohre versehen ist, und leitet das Gas durch eine Auflösung von Chlorbaryum, zu der man etwas Ammoniak gesetzt hat. Entsteht durch das durchströmende Gas ein weifser Niederschlag, der sich mit Brausen in Chlorwasserstoffsäure löst, so ist Kohlensäure in der Verbindung. Es ist hierbei nothwendig, die Flüssigkeit gegen den Zutritt der Luft zu schützen.

Ein Theil der Verbindung wird in Chlorwasserstoffsäure, oder bei Anwesenheit von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst. Zu der

mit Wasser verdünnten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, oder, wenn statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure angewandt ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist in der Verbindung Schwefelsäure enthalten. Wird ein Theil der Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und entsteht dann eine Einwirkung unter Entwickelung von gelben Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, und giebt dann erst die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit einen Niederschlag, wenn eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde hinzugefügt wird, so ist in der Verbindung ein Schwefelmetall. Wenn der Schwefel an Quecksilber gebunden ist, mufs statt der Salpetersäure Königswasser genommen werden. In diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. (Man vergleiche hiermit das, was im zweiten Abschnitte, pag. 86., gesagt worden ist.)

Man löst einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten Auflösung etwas einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weifser käsigter Niederschlag, so ist ein Chlormetall in der Verbindung.

Darauf untersucht man, ob die Verbindung mit Schwefelsäure, in einem Platintiegel übergossen, das Glas ätzt, wodurch man sich von der Gegenwart eines Fluormetalls überzeugt, oder ob sie mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben jene grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt.

Von der Gegenwart der Salpetersäure überzeugt man sich, wenn man einen Theil der Verbindung auf glühende Kohlen wirft. Durch das Löthrohr findet man die Gegenwart der Arseniksäure.

Die Gegenwart der Phosphorsäure ist sehr schwer

in

in diesen Verbindungen zu entdecken. Durch's Löthrohr untersucht man die Substanz nach Berzelius Angabe (pag. 72), wenn man sich vorher von der Abwesenheit der Arseniksäure, der Schwefelsäure und des Schwefels, und nach Fuchs Angabe, wenn man sich vorher von der Abwesenheit der Borsäure überzeugt hat. Auf nassem Wege ist die Auffindung dieser Säure mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft. Bestehen die Basen der zu untersuchenden Verbindung nur aus Metalloxyden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so untersucht man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagenz bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, auf Phosphorsäure, nach der Methode, wie sie im vierten Abschnitte, pag. 104., angeführt worden ist. Vorher mufs aber die Auflösung durch Erhitzen von dem Schwefelwasserstoff befreit werden. Fällt man die Phosphorsäure durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, nachdem man die Flüssigkeit vorher ammoniakalisch gemacht hat, so mufs man sich immer überzeugen, dafs der entstandene Niederschlag wirklich phosphorsaure Kalkerde oder Barytерde sei. Zu dem Ende untersucht man ihn auf Borsäure und Fluor, und überzeugt sich dann durch's Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure. — Bestehen die Basen hingegen aus solchen Metalloxyden, die aus der ammoniakalisch gemachten sauren Auflösung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällt werden, also aus Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, so versetzt man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagenz bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und digerirt sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht; darauf trennt man sie von dem abgeschiedenen Schwefel durch Filtration, und untersucht sie auf dieselbe Weise. Bestehen die Basen aus Thonerde, Talkerde, Kalkerde,

Strontianerde und Baryterde, so ist die Auffindung der Phosphorsäure schwer, vorzüglich wenn zugleich auch Metalloxyde zugegen sind, die nur durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällt werden können. Sind hingegen diese Erden allein oder mit solchen Metalloxyden in der Verbindung, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden können, so kann die Phosphorsäure auf folgende Weise gefunden werden: Die saure Auflösung, nachdem die Metalloxyde, die durch Schwefelwasserstoffwasser niedergeschlagen werden können, durch dasselbe entfernt worden sind, wird durch Ammoniak übersättigt. Dadurch werden die Erden gefällt, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden waren. Waren nun blofs Kalkerde, Strontianerde und Baryterde zugegen, so ist die Fällung derselben durch Ammoniak ein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man mufs sich nur in dem Niederschlage von der Abwesenheit des Fluors und der Borsäure, und durch das Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure überzeugen. Ist auch Talkerde zugegen, so wird sie bei Gegenwart von Phosphorsäure durch Ammoniak ebenfalls gefällt, wenn auch so viel Chlorammonium in der Flüssigkeit ist, dafs bei Abwesenheit der Phosphorsäure die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt werden würde. Auch die Thonerde wird gefällt, aber die Fällung derselben durch Ammoniak ist kein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man mufs die gefällte Thonerde auf einen Phosphorsäuregehalt auf die Weise untersuchen, wie es pag. 88. angeführt worden ist. — Sind nun aber diese Erden in der zu untersuchenden Substanz zugleich mit Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, und noch mit Metalloxyden zugleich vorhanden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so mufs die Untersuchung auf eine ganz andere Weise angestellt werden. Man löst die zu untersuchende Substanz in

Chlorwasserstoffsäure auf, und schlägt durch Schwefelwasserstoffwasser die dadurch fällbaren Metalloxyde nieder; die abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffwasser riecht, und versetzt sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Baryterde und Strontianerde gefällt werden. Auch die Kalkerde kann dadurch niedergeschlagen werden, wenn noch zu der Flüssigkeit eine hinlängliche Menge von Alkohol hinzugesetzt wird. Man filtrirt die Flüssigkeit vom erhaltenen Niederschlage ab, und erhitzt sie, im Fall, dafs auch Kalkerde gefällt worden ist, so lange, bis der Alkohol sich davon verflüchtigt hat. Wenn nun weder Talkerde noch Thonerde vorhanden sind, sondern nur Metalloxyde, die durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällt werden können, so macht man die Flüssigkeit ammoniakalisch, fällt die Oxyde durch dieses Reagenz, und findet in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure auf die beschriebene Weise. Sind jene beiden Erden aber zugegen, so setzt man zu der Flüssigkeit eine Auflösung von caustischem Kali im Ueberschufs und kocht das Ganze. Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Talkerde werden gefällt, freilich in den meisten Fällen mit kleinen Antheilen von Phosphorsäure, doch ist der gröfsere Theil derselben noch in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten, und kann in dieser nun auf die Weise entdeckt werden, dafs man die Auflösung etwas mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, der abfiltrirt wird. In der abfiltrirten Flüssigkeit bringt dann Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor. — Wenn aber Zinkoxyd und Thonerde zugegen sind, so löst sich die etwanige Phosphorsäure mit ihnen in caustischem Kali auf. Ist Zinkoxyd allein vorhanden, so schlägt man es aus der Auflösung in caustischem Kali durch wasserstoffschwefliges

Schwefelammonium nieder, und findet dann in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure. Ist Thonerde allein in der alkalischen Auflösung enthalten, so findet man dann die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es pag. 88. angegeben worden ist. Sind aber beide zusammen vorhanden, so wird zu der Auflösung im caustischen Kali wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt. Hierdurch wird nur das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, die Thonerde aber bleibt mit der Phosphorsäure aufgelöst, wenn eine hinreichende Menge vom caustischen Kali vorhanden ist. Nachdem man in der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit das wasserstoffschweflige Schwefelammonium zerstört hat, findet man die Gegenwart der Phosphorsäure und der Thonerde nach der pag. 88. angeführten Methode.

Sechster Abschnitt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die im Wasser und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind, deren Bestandtheile sich aber unter denen befinden, die pag. 4. aufgeführt worden sind.

Ist die zu untersuchende Verbindung zuerst mit Wasser, und darauf mit einer verdünnten Säure behandelt worden, und bleibt dann noch ein unlöslicher Rückstand, so kann dieser vorzüglich nur aus den Substanzen bestehen, von denen im dritten Abschnitte, pag. 89., die Rede gewesen ist; nämlich aus schwefelsaurer Baryterde, schwefelsaurer Strontianerde, schwefelsaurer Kalkerde,

schwefelsaurem Bleioxyd, Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Schwefelquecksilber.

Die Gegenwart des Quecksilberchlorürs, und auch die des Schwefelquecksilbers, erkennt man, wenn man etwas des Rückstandes, nachdem er getrocknet worden ist, in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, stark erhitzt. Beide werden dadurch sublimirt, und zwar unverändert, wenn sie allein im Rückstand enthalten sind; befindet sich aber etwas von irgend einer freien Base, oder einem Metalle neben ihnen, so sublimiren Quecksilberkügelchen. Verflüchtigen sich beide Substanzen unzersetzt, so können sie leicht erkannt werden. Das Quecksilberchlorür wird, mit Ammoniak übergossen, schwarz, das Schwefelquecksilber, wenn es sublimirt worden ist, erscheint im Pulver roth.

In dem geglühten Rückstande können nun noch Chlorsilber, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Baryterde vorhanden sein. Man schmilzt diesen Rückstand mit ungefähr dem Doppelten oder Dreifachen seines Gewichtes trocknen kohlensauren Natrons. Weifs man, dafs kein Chlorsilber vorhanden ist, so kann dies in einem Platintiegel geschehen, doch mufs man beim Gebrauch desselben auch dann noch vorsichtig sein, wenn schwefelsaures Bleioxyd zugegen ist, und den Tiegel sehr schwach glühen. Gewöhnlich kann man sich eben so gut eines kleinen Porcellantiegels bedienen, und, bei nicht sehr grofsen Mengen, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge das Schmelzen bewirken. Nach dem Erkalten übergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, und läfst sie darin aufweichen; man digerirt sie darauf mit mehr Wasser und filtrirt den unlöslichen Rückstand ab. Die klare Flüssigkeit übersättigt man nun mit Salpetersäure; in dem einen Theile derselben findet man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Gegenwart der Schwefelsäure; in dem andern Theile erkennt man

durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde die Gegenwart von Chlornatrium, wenn Chlorsilber vorhanden gewesen ist. Der Rückstand kann nun noch aus kohlensaurer Baryterde und Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd bestehen; er kann auch metallisches Silber enthalten, wenn Chlorsilber vorhanden gewesen ist. Das Silber liegt dann als ein metallisches Korn am Boden des Tiegels, wenn beim Schmelzen eine sehr starke Hitze angewandt worden ist; war sie weniger stark, so dafs das Ganze nicht ordentlich hat schmelzen können, so bleibt es als fein zertheiltes Silber bei der Behandlung mit Wasser zurück. Der Rückstand wird in Salpetersäure aufgelöst, indessen, wenn Silber und kohlensaures Bleioxyd nicht zugegen sind, so bedient man sich besser dazu der Chlorwasserstoffsäure. Ein kleiner Theil der Auflösung wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auf Silberoxyd untersucht; ist dies vorhanden, so wird das entstandene Chlorsilber abfiltrirt, und die filtrirte Flüssigkeit mit caustischem Ammoniak versetzt; entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so beweist dies die Gegenwart des Bleioxyds. Sind Silberoxyd und Bleioxyd in der Verbindung enthalten, so wird der gröfsere Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, um diese beiden Basen dadurch zu fällen. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, die nun noch Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten kann, wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Entsteht nach einiger Zeit eine Fällung, so wird dadurch die Gegenwart der Baryterde angezeigt. Die Flüssigkeit trennt man darauf von dem erhaltenen Niederschlage; wird darin durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali oder durch sehr verdünnte Schwefelsäure sogleich ein Niederschlag erzeugt, so ist Strontianerde entweder allein, oder in Verbindung mit Kalkerde vorhanden. Um sich hiervon zu überzeugen, filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Strontianerde, wenn sie sich gezeigt hat, und sättigt die davon abfil-

trirte Flüssigkeit mit Ammoniak; erzeugt sich dann ein weifser Niederschlag beim Hinzutröpfeln der Auflösung eines oxalsauren Salzes, so ist auch noch Kalkerde zugegen. — Uebrigens kann man zur Auffindung dieser drei Erden auch die Methode anwenden, welche pag. 100. angegeben worden ist.

Da mehrere stark geglühte saure phosphorsaure und einige saure arseniksaure Oxyde, so wie einige andere Verbindungen im Wasser und in Säuren unlöslich sein können, so kann man sich von der Anwesenheit der Arseniksäure, und selbst auch von der der Phosphorsäure, so wie von der mehrerer Metalloxyde, durch das Löthrohr überzeugen. Findet man auf diese Weise die Gegenwart der Phosphorsäure oder der Arseniksäure, so mufs man die gepulverte Substanz in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure digeriren und selbst einige Zeit damit kochen. Sie wird dadurch zersetzt und löst sich in hinzugesetztem Wasser dann auf, wenn nicht die Base von der Art ist, dafs sie mit Schwefelsäure eine unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindung bildet, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde. Diese vier Basen findet man nach der Anleitung, die so eben gegeben worden ist; die Auflösung wird nach der Anleitung im fünften Abschnitte untersucht.

Siebenter Abschnitt.

Anleitung zur Auffindung einiger Substanzen, von denen in den vorhergehenden Abschnitten nicht die Rede gewesen ist.

Um die Anleitungen in den vorhergehenden Abschnitten nicht zu schwierig zu machen, hielt ich es für zweckmäfsiger, einige Substanzen, obgleich manche von ihnen häufig bei Analysen vorkommen, dort ganz zu übergehen.

Ich werde daher nun noch zeigen, auf welche Weise man die Gegenwart dieser Substanzen bei qualitativen Untersuchungen findet.

I. *Nicht metallische Substanzen.*

1. Jod in Jodmetallen.

In fester Form findet man das Jod in den Jodmetallen durch folgendes Verhalten:

Durch das Löthrohr wird das Jod in seinen Verbindungen, nach Berzelius, auf dieselbe Weise, wie das Chlor in Chlormetallen, erkannt. Man löst Kupferoxyd in Phosphorsalz auf, setzt dann etwas von dem Jodmetall hinzu, und erhitzt es durch das Löthrohr. Die Farbe der Flamme wird dann schön smaragdgrün. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 109.)

In einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, entwickeln die Jodmetalle, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt werden, Jod, das als Gas den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt, und durch seine charakteristische violette Farbe leicht zu erkennen ist; es bildet sich zu gleicher Zeit auch schweflichte Säure. Auf diese Weise werden selbst Verbindungen von Jod mit Metallen zersetzt, deren entsprechende Chlorverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wie z. B. Quecksilberjodid.

Mehrere Jodmetalle, doch nur solche, deren Metalle eine geringere Verwandtschaft zum Jod haben, entwickeln violette Joddämpfe, wenn man sie beim Zutritt der Luft glüht.

In den Auflösungen erkennt man die Jodmetalle daran, dafs sie beim Vermischen mit Chlorwasser sogleich eine braunrothe Farbe annehmen. Tröpfelt man zu den Auflösungen der Jodmetalle Salpetersäure von mäfsiger Stärke, so werden sie gelb; erhitzt man dann die Auflö-

sungen, so werden sie braunroth, es entwickeln sich violette Dämpfe von Jodgas, und nach dem Erkalten setzt sich Jod in schwarzen Blättchen ab. — Zur Entdeckung einer kleinen Quantität Jod dient am vorzüglichsten eine Auflösung von Stärkmehl in heifsem Wasser (sogenannter Kleister). Sehr geringe Spuren von Jod können auf diese Weise durch die Entstehung einer blauen Farbe, die bei grofsen Quantitäten von Jod so intensiv ist, dafs sie schwarz erscheint, leicht gefunden werden. Ist wenig Stärkmehl und viel Jod in der Auflösung, so erscheint die Farbe dunkelgrün. Es ist hierbei zu bemerken, dafs nur freies Jod mit Stärkmehl eine blaue Farbe erzeugt; wenn das Jod an Wasserstoff oder an Metalle gebunden ist, so geschieht dies nicht. Will man daher das Jod in aufgelösten Jodmetallen durch Stärkmehl entdecken, so mufs man entweder vorher, oder auch nachher Salpetersäure oder Chlorwasser hinzusetzen, doch letzteres nicht im Uebermaafs, weil dann die erst erzeugte blaue Farbe wieder verschwindet. Bei Gegenwart von vieler arsenichter Säure entsteht durch Jod und Stärkmehl keine blaue Farbe; sie kann aber durch Hinzutröpflung von etwas verdünnter Schwefelsäure hervorgebracht werden. Bei Gegenwart von so viel Quecksilberchlorid in der Auflösung eines Jodmetalls, dafs das gebildete Quecksilberjodid vollständig in der überschüssig zugesetzten Quecksilberchloridauflösung sich aufgelöst hat, entsteht durch Zusatz von Salpetersäure und Stärkmehlauflösung gleichfalls keine blaue Farbe, und kann auch nicht unter diesen Umständen durch Schwefelsäure hervorgebracht werden. Ist in einer Flüssigkeit etwas Jodwasserstoffsäure oder Jodmetall mit einer grofsen Menge von Chlorwasserstoffsäure oder von Chlormetallen zusammen enthalten, so erscheint zwar durch Stärkmehlauflösung und Salpetersäure die blaue Farbe in der Kälte, wird aber die Flüssigkeit gekocht, so verschwindet sie. — Die blaue Farbe des entstandenen Jodstärkmehls wird zerstört durch Auflösungen

von Alkalien, durch schweflichte Säure, durch phosphorichte Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.; sie kann aber durch Salpetersäure wieder hergestellt werden. — Ist ein Uebermaafs von Chlorwasser zu der Auflösung eines Jodmetalls gesetzt worden, oder ist das Jod in derselben als Jodsäure vorhanden, so wird nach dem Zusatz von Stärkmehlauflösung erst dann eine blaue Farbe erzeugt, wenn etwas Zinnchlorür hinzugesetzt wird.

Die Auflösungen der Jodmetalle bewirken in mehreren Auflösungen metallischer Oxyde Niederschläge, die verschieden gefärbt sind, und die im ersten Abschnitte, wo von dem Verhalten der Auflösungen der Metalloxyde gegen Reagentien gehandelt wurde, angeführt sind. Als Reagenz für Metalloxyde sind die Jodmetallauflösungen nicht sehr zu empfehlen, weil die dadurch bewirkten Niederschläge fast alle im Uebermaafs des Fällungsmittels mehr oder weniger leicht auflöslich sind.

Ist in einer Verbindung Jod mit einem Metall verbunden, und ist diese Verbindung auflöslich im Wasser, so ist es am besten, das Jod darin durch Stärkmehlauflösung und Salpetersäure zu entdecken. Auf dieselbe Weise kann man das Jod in jeder Auflösung auffinden, wenn auch mehrere andere Substanzen darin enthalten sind, doch müssen diejenigen berücksichtigt werden, welche das Erscheinen der blauen Farbe verhindern können. Ist hingegen die Verbindung, welche man auf Jod untersucht, unlöslich im Wasser, so ist es am besten, sie mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um die violetten Dämpfe des Jods zu erhalten. Es ist dann gut, der Substanz etwas Braunstein zuzumengen, um das Entstehen der schweflichten Säure zu verhindern. Ist die Quantität des Jods zu gering, um deutlich violette Dämpfe zu entwickeln, so kann man sich von der Gegenwart desselben auf die Weise überzeugen, dafs die Verbindung, mit Braunstein gemengt, in eine Flasche gethan, und mit

Schwefelsäure übergossen wird. In dem leeren Raum der Flasche bringt man ein Papier an, das mit Stärkmehlkleister überstrichen worden ist, am besten klemmt man es zwischen dem Stöpsel. Nach einiger Zeit bläuet sich dieses Papier, selbst wenn nur sehr geringe Spuren von Jod in der Verbindung enthalten sind.

2. Brom in Brommetallen.

Das Brom in den Brommetallen erkennt man durch folgendes Verhalten:

Vor dem Löthrohr giebt ein Brommetall, wenn es zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, der Flamme eine blaue Farbe, wie es bei Chlormetallen unter denselben Umständen der Fall ist, nur zieht sich die Farbe der Flamme, die durch Brommetalle hervorgebracht wird, mehr in's Grünliche. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 109.)

In einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, entwickeln die Brommetalle, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt werden, Brom, das als Gas den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt, und durch seine gelbe, der salpetrichten Säure ähnliche Farbe, sehr gut bei Tage, weniger gut bei Licht, erkannt werden kann. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure. Einige Brommetalle werden nicht durch Schwefelsäure zersetzt, wie z. B. Quecksilberbromid.

In den Auflösungen erkennt man die Brommetalle daran, dafs sie beim Erhitzen mit Salpetersäure gelbe Dämpfe von Bromgas, die durch Geruch und Farbe erkannt werden können, entwickeln. Die Auflösung wird dabei braun gefärbt. Salpetersäure, zu einer Brommetallauflösung gegossen, verändert die Farbe derselben nicht, wenn sie nicht erwärmt wird.

Freies Brom giebt mit Stärkmehlauflösung eine

braune Farbe; Auflösungen von Brommetallen bewirken dasselbe, doch nur unter eben den Bedingungen, wo Auflösungen von Jodmetallen die blaue Farbe zeigen. Diese Farbe ist aber so wenig charakteristisch, dafs sie nur dazu dient, Brom von Jod zu unterscheiden.

Die Auflösungen der Brommetalle erzeugen, wie die Auflösungen der Chlormetalle, einen weifsen Niederschlag in Silberoxydauflösungen, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak hingegen auflöslich ist; jedoch ist er darin schwerer löslich, als Chlorsilber; auch bewirken sie in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen, in's Gelbliche sich ziehenden, und in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag. Letzterer unterscheidet sich von dem Niederschlage, der aus Chlorblei besteht, dadurch, dafs er durch vieles Wasser nicht gelöst wird.

In Auflösungen überzeugt man sich von der Anwesenheit eines Brommetalls am besten durch den weifsen Niederschlag, der in denselben durch Quecksilberoxydul-, Bleioxyd- und Silberoxydauflösung entsteht. Da aber Chlormetalle eben diese Erscheinungen zeigen, so kann man die Brommetalle leicht damit verwechseln. Man unterscheidet diese dadurch, dafs man den erhaltenen Niederschlag mit concentrirter Schwefelsäure siedet, wodurch aus Bromsilber Dämpfe von Brom, aus Chlorsilber hingegen Chlorwasserstoffgas entwickelt werden. — Mit Auflösungen von Jodmetallen können die Auflösungen der Brommetalle nicht verwechselt werden, wenn man dieselben mit Stärkmehlauflösung und Salpetersäure prüft. Sind beide zugleich in einer Auflösung enthalten, so ist es leicht, durch Stärkmehlauflösung die Gegenwart des Jods, aber schwerer die des Broms zu entdecken.

Ist hingegen die Verbindung, die auf Brom untersucht werden soll, unlöslich im Wasser, so findet man die Gegenwart desselben am besten, wenn man die Ver-

bindung mit concentrirter Schwefelsäure so behandelt, wie es oben angegeben ist.

II. *Säuren.*

1. Schweflichte Säure.

Sowohl in fester Form, als auch in nicht zu sehr verdünnten Auflösungen, erkennt man die schweflichte Säure an ihrem eigenthümlichen, stechenden Geruch, wenn sie durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben wird. Werden feste Verbindungen, die schweflichte Säure enthalten, mit stärkeren Säuren übergossen, so entsteht dadurch ein Brausen von schweflichtsaurem Gas, ohne dafs Schwefel ausgeschieden wird. Scheidet sich aber Schwefel aus, und entwickelt sich zu gleicher Zeit schweflichte Säure, so ist die Substanz ein unterschweflichtsaures Salz.

In Auflösungen erkennt man ferner die schweflichte Säure, wenn man Schwefelwasserstoffwasser dazu setzt, wodurch ein milchicht weifser Niederschlag von Schwefel erzeugt wird. Ist in der Auflösung ein basisches schwefelsaures Salz vorhanden, so entsteht erst dann ein Niederschlag von Schwefel, wenn man nach oder vor dem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser noch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Werden die Auflösungen der schweflichtsauren Salze mit den Auflösungen einiger metallischer Salze vermischt, und setzt man dann eine stärkere Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, hinzu, so werden die Metalle dadurch reducirt. Aus Goldchloridauflösung scheidet sich dadurch das Gold schon in der Kälte ab; aus einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird indessen das Silber erst durch Erwärmen reducirt, wenn zu der Auflösung des schweflichtsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure gesetzt worden ist.

Die Auflösung eines Kupferoxydsalzes wird durch Auflösungen schweflichtsaurer Alkalien beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt, das sich mit schweflichter Säure verbindet und einen voluminösen hellbraunen Niederschlag bildet; dieser Niederschlag wird durch hinzugesetzte verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Aus einer Auflösung von selenichter Säure wird dadurch das Selen als ein lange suspendirter zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, der durch's Kochen zu einem sehr geringen Volumen zusammenbackt und eine schwarze Farbe annimmt.

In neutralen Auflösungen der schweflichtsauren Salze bringt eine Auflösung von Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag hervor, der sich vollständig in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Ist aber die Auflösung des schweflichtsauren Salzes lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so löst sich der durch eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugte Niederschlag nicht vollständig mehr in Chlorwasserstoffsäure auf.

Die schweflichtsauren Salze können leicht an der Entstehung des charakteristischen Geruchs von schweflichter Säure, ohne dafs sich Schwefel dabei ausscheidet, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, erkannt und nicht mit andern Substanzen verwechselt werden.

2. Chlorsäure.

Die Chlorsäure in den chlorsauren Salzen erkennt man daran, dafs die Auflösungen derselben, zwar nicht, wenn sie rein sind, durch Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyde getrübt werden, dafs aber, wenn diese Salze nach dem Glühen im Wasser aufgelöst werden, in der Auflösung durch Silberoxydauflösungen ein starker Niederschlag von Chlorsilber entsteht. Ist der geglühte Rückstand im Wasser unauflöslich, so mufs die Gegenwart des Chlors auf andere Weise entdeckt werden. —

Beim Glühen entwickelt sich Sauerstoffgas, daher ein glimmender Holzspahn sich entzündet und heftig fortbrennt, wenn er darüber gehalten wird.

Werden die chlorsauren Salze in offenen Gefäfsen, z. B. in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte übergossen, so entwickeln sie Dämpfe von chlorichter Säure, welche gelbgrün sind, und ungefähr die Farbe des Chlors haben, nur weit dunkler gefärbt sind. Bei diesem Versuche ist es nöthig, nur kleine Quantitäten anzuwenden, und das Ganze nicht zu erwärmen, weil sonst eine Explosion statt finden würde. — Werden die chlorsauren Salze mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und vorsichtig erwärmt, so entwickeln sie gelbgrün gefärbte Dämpfe von Chloroxyd.

Auch erkennt man die chlorsauren Salze ferner noch, wenn man sehr kleine Quantitäten davon mit brennbaren Körnern, z. B. mit Kohle, Schwefel u. s. w., mengt und erhitzt; es entstehen dann heftige Verpuffungen.

3. Chromsäure.

Die Gegenwart der Chromsäure erkennt man in den chromsauren Salzen, wenn sie in fester Form sind, an folgenden Eigenschaften:

In Borax und Phosphorsalz auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs aufgelöst, ertheilen sie diesen Flüssen in der äufsern und innern Flamme eine schöne smaragdgrüne Farbe, die besonders erst nach dem Erkalten beurtheilt werden mufs. Diese Farbe, die vom Chromoxyd herrührt, wird jedoch verändert, wenn neben der Chromsäure noch solche Metalloxyde vorhanden sind, welche den Flüssen ebenfalls eine ausgezeichnete Farbe mittheilen. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 80.)

Werden chromsaure Salze in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an dem einen Ende zugeschmolzen

ist, mit einem Chlormetall, z. B. Kochsalz, zusammengerieben, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt, so entwickeln sie unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Theil der Röhre anfüllt; wendet man statt des Chlormetalls ein Brommetall an, so entwickelt sich ein Gas, das fast dieselbe Farbe hat.

Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erhitzt, entwickeln sie Chlor, das deutlich durch seinen Geruch, und auch durch seine Farbe erkannt werden kann, wenn der Versuch in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, geschieht. Die Chlorwasserstoffsäure färbt sich dabei dunkelgrün, wegen des aufgelösten Chromoxyds. Uebergiefst man die chromsauren Salze mit einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, und erwärmt das Ganze, so geschieht die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd schneller; die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelgrün, und es entwickelt sich ein Geruch von Chloräther.

In Auflösungen erkennt man die chromsauren Salze durch die charakteristisch gefärbten Niederschläge, welche darin durch Auflösungen gewisser Metalloxyde bewirkt werden; sie sind im ersten Abschnitte dieser Abtheilung angeführt worden.

Macht man die Auflösungen chromsaurer Salze durch eine Säure sauer, und setzt darauf Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so verändert sich die Farbe der Flüssigkeit und wird endlich grün. Nach einer Weile fängt Schwefel an, sich auszuscheiden, und färbt die Flüssigkeit milchicht. Wenn man das Ganze etwas erwärmt, geschieht dies schneller. Es versteht sich, dafs hierbei kein Metalloxyd zugegen sein mufs, das durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt oder verändert wird. — Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann Chromoxyd aufgelöst, das daraus durch Ammoniak hellgrün niedergeschlagen wird. Eine Auflösung von caustischem Kali fällt daraus ebenfalls einen hellgrünen Niederschlag, der

der sich aber in einem Ueberschufs dieses Fällungsmittels auflöst, aus dieser Auflösung aber durch Kochen wiederum gefällt wird.

4. Arsenichte Säure.

Die Salze der arsenichten Säure haben, hinsichtlich ihres Verhaltens gegen einige Reagentien, viel Aehnlichkeit mit denen der Arseniksäure.

In fester Form mit Soda gemengt, und auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, verhalten sie sich wie die arseniksauren Salze, und entwickeln den bekannten Knoblauchgeruch des metallischen Arseniks.

Mit Kohlenpulver und Borsäure gemengt, zeigen sie beim Erhitzen dieselben Erscheinungen, wie die arseniksauren Salze.

In den Auflösungen, die durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, sauer gemacht worden sind, verhalten sie sich gegen Schwefelwasserstoffwasser, oder gegen einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, ähnlich wie die Auflösungen der arseniksauren Salze. Der dadurch erzeugte Niederschlag ist nur tiefer gelb gefärbt, und unterscheidet sich vorzüglich dadurch, dafs er weit schneller erscheint, als der in arseniksauren Auflösungen, und schon ohne Erwärmung der Flüssigkeit leicht sich bildet. Er ist im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium und in Alkalien leicht auflöslich.

Wasserstoffschwefliges Schwefelammonium giebt in den Auflösungen der neutralen arsenichtsauren Salze keinen Niederschlag; setzt man dann aber noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ein gelber Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in den Auflösungen der arsenichtsauren Salze einen gelben Niederschlag, wodurch sich vorzüglich diese Salze von den arseniksauren, die damit eine

braune Fällung erzeugen, unterscheiden. Hinsichtlich der Farbe kann dieser Niederschlag verwechselt werden mit dem, der durch Silberoxydauflösungen in den Auflösungen der phosphorsauren Salze hervorgebracht wird, auch ist er ebenfalls in freiem Ammoniak auflöslich; doch unterscheidet er sich dadurch von demselben, dafs er in schwachen Säuren leichter auflöslich ist.

Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium, so wie Kalkwasser, bringen in Auflösungen arsenichtsaurer Salze weifse Niederschläge hervor, die ziemlich leicht in einer Auflösung von Chlorammonium auflöslich sind. Auch Auflösungen von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd erzeugen damit weifse Niederschläge.

5. Kieselsäure.

Die Kieselsäure erkennt man in den kieselsauren Verbindungen in fester Form durch folgendes Verhalten:

Vor dem Löthrohr auf Kohle, mit Phosphorsalz geschmolzen, werden sie zersetzt; die Basen lösen sich gewöhnlich im Phosphorsalze auf, während nur wenig von der Kieselsäure, selbst bei langem Blasen, darin aufgelöst wird; der gröfste Theil derselben schwimmt als ein halbdurchsichtiges, gallertartiges Skelett in der flüssigen Perle.

Diejenigen kieselsauren Verbindungen, die viel Kieselsäure enthalten, geben mit Soda eine Perle, vorzüglich wenn nur wenig Soda hinzugesetzt wird. Enthält die Verbindung weniger Kieselsäure, so bekömmt man oft auch eine Perle, aber nur dann, wenn wenig Soda hinzugefügt ist; nimmt man mehr Soda, so bildet sich eine unschmelzbare Masse. (Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, pag. 114.)

Werden kieselhaltige Verbindungen, die im Wasser unlöslich sind, im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so werden einige nicht davon an-

gegriffen, andere hingegen davon auf die Weise zersetzt, dafs die Basen in der Säure aufgelöst werden, und die Kieselsäure sich als eine halbdurchscheinende Masse absondert. Ist die Menge der hinzugesetzten Chlorwasserstoffsäure nicht zu grofs, so nimmt sehr oft die abgeschiedene Kieselsäure die Form einer durchscheinenden Gallerte an, die so steif ist, dafs das Ganze erstarrt. — Die kieselsauren Alkalien, wenn sie sehr basisch sind, sind ganz im Wasser auflöslich. Wird die nicht zu sehr verdünnte Auflösung mit einer Säure versetzt, so scheidet sich die Kieselsäure als gelatinöse Klumpen aus; ist aber die Auflösung sehr verdünnt, so bleibt sie beim Zusatz einer Säure klar, und die Kieselsäure kann nur dann aus der Flüssigkeit geschieden werden, wenn diese abgedampft wird.

Werden die kieselsauren Verbindungen, die im gepulverten Zustande durch eine Säure gar nicht angegriffen werden, mit drei- oder viermal ihres Gewichts kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel geschmolzen, und behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser und mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs, so wird ein Theil der Kieselsäure als gelatinöse Klumpen ausgeschieden, ein anderer Theil bleibt aber aufgelöst und wird erst dann erhalten, wenn die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft wird, wo sie beim Behandeln der trocknen Masse mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

Die auf diese oder die andere Weise erhaltene Kieselsäure erkennt man als solche dadurch, dafs sie von Soda auf Kohle vor dem Löthrohr, unter Brausen, zu einem klaren Glase aufgelöst wird; dafs sie vom Phosphorsalz fast gar nicht vor dem Löthrohr aufgelöst wird, sondern in dem Glase desselben wie eine aufgeschwollene Masse schwimmt; dafs sie in allen Säuren unauflöslich ist, ausgenommen in der wäfsrigen Fluorwasserstoffsäure, von welcher sie, wenn sie in einem Platingefäfs damit übergossen wird, mit Leichtigkeit und unter Entwickelung von

Wärme aufgelöst wird; dafs sie im geglühten Zustande unlöslich in Auflösungen von caustischem und kohlensaurem Kali und Natron, im getrockneten aber nicht geglühten Zustande hingegen durch Kochen leicht in einer concentrirten Auflösung von caustischem Kali, etwas schwerer aber in concentrirten Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron auflöslich ist. Die auf diese Weise gebildete Auflösung der Kieselsäure im caustischen Kali gelatinirt beim Erkalten nicht, was bei den Auflösungen derselben im kohlensauren Kali und Natron der Fall ist. Diese erstarren nach dem Erkalten zu einer opalisirenden Gallerte, die sich um so schneller bildet, und um so steifer ist, je concentrirter die Auflösung ist.

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu quantitativen Analysen.

Diese zweite Abtheilung enthält eine Beschreibung der Methoden, nach welchen die Bestandtheile in mehr oder weniger einfach zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, dafs die Körper, die man Basen nennt, den Anfang machen, und dafs dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist die quantitative Bestimmung des Kali's beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium nicht nur die des Natrons, sondern es sind hierbei auch Methoden angeführt, nach welchen dasselbe vom Kali quantitativ getrennt wird; und so findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, und dann folgen hinter einander die Methoden, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden. Bei dieser Anordnung wird man ohne Schwierigkeit sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht.

I. Kalium.

Man bestimmt die Quantität des Kaliums in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von keiner andern Base getrennt werden soll, in den mehrsten Fällen als schwefelsaures oder kohlensaures Kali, oder auch als Chlorkalium, und berechnet aus dem Gewichte dieser Salze die Menge des Kaliums oder des Kali's nach den Berzelius'schen Tabellen. Ist das Kalium als schwefelsaures Kali in einer Auflösung enthalten, so dampft man diese bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab; der erhaltene Rückstand wird darauf geglüht und gewogen. Das Abdampfen geschieht am besten in einer Platinschale, in Ermangelung derselben, oder auch, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, bedient man sich dazu einer Porcellanschale. Die trockne Masse wird aus der Abdampfschale so gut wie möglich, mit Hülfe eines Platinspatels, in eine kleine, tarirte Platinschale, oder in einen Platintiegel gebracht. Damit nichts im Gefäfs zurückbleiben kann, spült man es noch mit Wasser aus, und giefst dieses ebenfalls in die kleine Platinschale oder in den Platintiegel; darauf dampft man es vorsichtig ab. — Das schwefelsaure Kali mufs indessen vor dem Glühen ziemlich lange in einer stärkeren Hitze erhalten werden, damit es beim Glühen nicht decrepitire, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. War in der Auflösung ein Ueberschufs von Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abdampfen zweifach schwefelsaures Kali, das beim Glühen im Platintiegel den Ueberschufs der Schwefelsäure sehr schwierig verliert. Um es leicht und vollständig in neutrales schwefelsaures Kali zu verwandeln, mufs man es, nach Berzelius Vorschrift, gelinde glühen, darauf in den Platintiegel ein kleines Stückchen trocknes kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so hinein legen, dafs der Deckel des

Tiegels dasselbe lose bedeckt, und dann eine starke Glühhitze anwenden. Der Ueberschufs der Schwefelsäure im zweifach schwefelsauren Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück; die Masse, die früher leicht schmolz, ist nun sehr schwer schmelzbar.

Ist in der Flüssigkeit das Kalium als Chlorkalium enthalten, so dampft man dieselbe ebenfalls zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum anfangenden Glühen in einem kleinen, tarirten Platintiegel. Es ist dabei sehr nothwendig, den Deckel auf den Platintiegel zu setzen, weil durch das starke Glühen beim Zutritt der Luft etwas Chlorkalium verflüchtigt werden könnte.

Ist in der Flüssigkeit blofs kohlensaures Kali enthalten, so kann man dieselbe ebenfalls abdampfen, und das kohlensaure Kali im Platintiegel glühen. Da aber das kohlensaure Kali sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so läfst es sich nach dem Glühen *schwer mit gehöriger Sicherheit wägen.* Es ist daher *besser, zu der Flüssigkeit vor dem Abdampfen* Chlorwasserstoffsäure zu setzen, *und dann* aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berechnen. Man kann auch erst das zur Trocknifs abgedampfte und geglühte kohlensaure Kali wägen, und dann noch dasselbe im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, das Ganze sehr vorsichtig bis zur Trocknifs abdampfen und glühen, um aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berichtigen. Diese Methode erfordert aber sehr viele Behutsamkeit; es mufs die Chlorwasserstoffsäure zu dem kohlensauren Kali in den kleinsten Mengen zugesetzt werden, damit durch das Entweichen der Kohlensäure kein starkes Sprützen verursacht werde, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. Während des Hinzusetzens der Säure mufs der Tiegel mit einer concaven Glasplatte bedeckt werden, damit durch's Sprützen nichts verloren

gehe. Nach der Sättigung spült man die Glasplatte ab, und dampft diese Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs mit ab.

Ist das Kali in der Flüssigkeit an Salpetersäure gebunden, so dampft man die Auflösung ebenfalls bis zur Trocknifs ab, und setzt dann die trockne Masse einer mäfsigen Hitze, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigen darf, so lange aus, bis man das Gewicht derselben dadurch nicht mehr verändert findet. Auch mufs man das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil es durch zu langes Schmelzen zum Theil zersetzt werden kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren von organischen Substanzen, so erfolgt dadurch die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure mit Detonationen, wodurch leicht etwas von der Masse verloren gehen kann.

Ist das Kali an eine andere Säure gebunden, so bestimmt man die Quantität desselben nach Methoden, die in der Folge umständlich werden beschrieben werden. Nur die Methode soll hier noch angeführt werden, dasselbe quantitativ zu bestimmen, wenn es an Säuren gebunden ist, die für sich in Spiritus auflöslich sind. Man löst dann die kalihaltige Verbindung in Wasser auf, setzt darauf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs hinzu, und dampft das Ganze sehr vorsichtig beinahe bis zur Trocknifs ab. Es scheidet sich schon beim Zusatz der Platinchloridauflösung das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid ab; doch wenn die Auflösung zu verdünnt ist, so geschieht dies erst während des Abdampfens der Flüssigkeit. Die beinahe trockne Masse wird mit Spiritus, oder wenn die Flüssigkeit durch das Abdampfen bis zu einem geringeren Volumen gebracht ist, mit Alkohol übergossen. Das im Spiritus unlösliche Kaliumplatinchlorid filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, süfst es mit Spiritus aus und trocknet es vorsichtig; darauf berechnet man aus dem Gewichte die Menge des Kali's. — Ist die zu

untersuchende kalihaltige Substanz in Spiritus oder Alkohol auflöslich, so kann man gleich zu der spirituösen Auflösung eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid setzen, das dadurch gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltriren und mit Spiritus aussüfsen.

II. Natrium.

Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatrium in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich weiter keine andere Substanz befindet, die von ihm getrennt werden soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise, wie es beim Kalium gezeigt ist. Beim Glühen des einfach schwefelsauren Natrons hat man kein Decrepitiren zu befürchten. Wenn es einen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales Salz zu verwandeln. — Das Chlornatrium darf, eben so wie das Chlorkalium, nicht stark geglüht werden, weil sich sonst etwas davon verflüchtigen könnte. — Hat man das Natron als kohlensaures Natron zu bestimmen, so kann dies leichter geschehen, als wie mit dem kohlensauren Kali, weil es nicht so schnell und leicht Feuchtigkeit anzieht; es ist indessen gut, das kohlensaure Natron im gewogenen Platintiegel so lange zu erhitzen, bis es geschmolzen ist.

Wenn Natron in einer Flüssigkeit mit Kali zusammen enthalten ist, so geschieht die quantitative Trennung beider, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man verwandelt beide Salze in Chlormetalle, und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab; darauf bringt man die abgedampften Chlormetalle in einen tarirten Platintiegel, erhitzt sie bis zum anfangenden Glühen und wägt sie. Das erhaltene Salz wird dann mit $3\frac{3}{4}$ Mal soviel seines Gewichtes krystallisirtem Natriumplatinchlorid vermischt, welche Menge gerade hinreichend ist, um, wenn die zu untersuchende Salzmasse nur aus Chlorkalium bestände, dasselbe

in Kaliumplatinchlorid zu verwandeln. Das Gemenge wird mit sehr wenigem Wasser aufgelöst, und bei sehr gelinder Wärme in einer Platin- oder Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft; darauf behandelt man es mit Spiritus, der ungefähr 60 Procent Alkohol enthält, wodurch Chlornatrium und überschüssig zugesetztes Natriumplatinchlorid aufgelöst werden. Das erzeugte Kaliumplatinchlorid bleibt unaufgelöst zurück, es wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und mit Spiritus ausgesüfst; dann mufs es noch so lange bei sehr gelinder Hitze getrocknet werden, bis man bei wiederholter Wägung keine Verringerung des Gewichtes mehr bemerkt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Kaliumplatinchlorids berechnet man die Menge des Chlorkaliums, das in dem zu untersuchenden Salzgemenge enthalten war. Die Menge des Chlornatriums findet man, wenn man das Gewicht des Chlorkaliums von dem der beiden Chlormetalle abzieht. Statt des Natriumplatinchlorids kann man sich nicht mit gleichem Erfolge des Platinchlorids bedienen, weil dieses sehr geneigt ist, von Alkohol zersetzt zu werden.

Hat man Kali und Natron als schwefelsaure Salze, so müssen sie erst in Chlormetalle verwandelt werden, ehe sie auf die beschriebene Weise von einander getrennt werden können. Wie dies am besten geschieht, wird erst später (siehe Schwefel) beschrieben werden.

III. Lithium.

Lithion, wenn es von keiner andern Base getrennt werden soll, wird eben so wie Kali und Natron quantitativ bestimmt. — Ist das Lithion mit Schwefelsäure verbunden, so ist es nicht nöthig, das schwefelsaure Lithion beim Glühen mit kohlensaurem Ammoniak zu behandeln; denn ein Ueberschufs von Schwefelsäure kann durch's Erhitzen leicht entfernt werden, weil es kein

zweifach schwefelsaures Lithion giebt. — Da Chlorlithium leicht an der Luft zerfliefst, und sich deshalb nicht mit Genauigkeit wägen läfst, so ist es gut, dasselbe in schwefelsaures Lithion zu verwandeln.

Wenn indessen die Menge des Lithions in einer Flüssigkeit sehr gering ist, und auch noch Natron und Kali darin enthalten sind, so wird das Lithion, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Th. IV., pag. 246.), auf eine besondere Weise quantitativ bestimmt. Man setzt zu der Flüssigkeit etwas reine Phosphorsäure und reines kohlensaures Natron, so dafs letzteres im Ueberschusse zugegen ist; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab. Während des Verdunstens fängt die Flüssigkeit an, bei einem gewissen Grade der Concentration, trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt bei Auflösung in kaltem Wasser ein weifses Pulver zurück, welches in der, an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist, und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. Es wird darauf mit kaltem Wasser ausgesüfst; doch mufs dies nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Pulver im ganz geringen Grade dadurch aufgelöst wird. Heifses Wasser darf zum Aussüfsen nicht angewandt werden, weil es mehr davon als das kalte auflöst. Dieses Pulver ist das neutrale Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion. Nach dem Trocknen wird es geglüht und gewogen, und aus dem Gewichte die Menge des Lithions berechnet (100 Theile desselben enthalten 15,08 Lithion). — Es ist durchaus nothwendig, dafs in der Flüssigkeit, aus welcher das Lithion auf diese Weise gefällt werden soll, keine andere Basen als Alkalien sind. Uebrigens mufs man der Sicherheit wegen das geglühte und gewogene Salz noch prüfen, ob es wirklich das erwähnte Doppelsalz sei, da es leicht mit den unauflöslichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde und Talkerde verwechselt werden kann. Dies geschieht am besten, nach Berzelius,

auf die Weise, dafs man es mit kohlensaurem Natron vermischt und bis zum Schmelzen auf einem Platinblech erhitzt. Beim Schmelzen bildet es eine klare Masse, welche beim Erstarren unklar wird. Die Erdsalze schmelzen nicht mit kohlensaurem Natron. Geschieht der Versuch auf Kohle, so zieht sich das geschmolzene Doppelsalz mit dem kohlensauren Natron in die Kohle, die Erdsalze aber bleiben auf der Kohle zurück, während das Natronsalz eingesogen wird.

Die quantitative Trennung des Lithions vom Kali geschieht auf die Weise, dafs man letzteres gerade auf die Art fällt, die bei der Trennung des Kali's vom Natron pag. 139. beschrieben wurde. Zu der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, und verdünnt sie mit Wasser; darauf wird der Spiritus durch gelindes Erwärmen gröfstentheils verjagt, und das aufgelöste Platin durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das entstandene Schwefelplatin wird filtrirt und schnell mit kaltem Wasser ausgesüfst; die filtrirte Flüssigkeit erwärmt man nun so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und fällt dann aus ihr das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist. — Man kann auch die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse stark glühen, wodurch das Platinchlorid reducirt wird. Dann wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, das reducirte Platin abfiltrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Lithion gefällt.

Sind Lithion und Natron von einander zu trennen, so wendet man eine einfachere Methode an. Man bestimmt zuerst das Gewicht beider, entweder als schwefelsaure Salze oder kohlensaure, oder als Chlormetalle; darauf löst man das Gemenge auf, und fällt das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion. Aus der Menge des geglühten Doppelsalzes berechnet man die Menge des Li-

thionsalzes; was nun am ursprünglichen Gewicht fehlt, ist die Menge des Natronsalzes.

Sind in einer Auflösung alle drei Alkalien, Kali, Natron und Lithion enthalten, und sollen sie von einander quantitativ getrennt werden, so bestimmt man zuerst das Gewicht der Salze derselben. Dann wird das Kali als Kaliumplatinchlorid gefällt, und die Menge desselben bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das aufgelöste Platin entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs, und durch Glühen der erhaltenen trocknen Masse. Darauf wird das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion gefällt, und die Menge desselben bestimmt. Die Menge des Natrons findet man aus dem Verlust.

IV. Baryum.

Wenige Substanzen können mit so grofser Genauigkeit, wie die Baryterde, quantitativ bestimmt und von vielen andern getrennt werden. — Man bestimmt sie auf die Weise, dafs man zu der Auflösung, die Baryterde enthält, so lange verdünnte Schwefelsäure setzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die im Wasser und in allen verdünnten Säuren vollständig unauflöslich ist. Man süfst den Niederschlag aus, glüht ihn schwach, wägt ihn, und berechnet aus dem Gewichte desselben die Menge der Baryterde. Man kann dabei das Filtrum mit zu Asche verbrennen, ohne befürchten zu brauchen, dafs durch die Kohle etwas schwefelsaure Baryterde reducirt werde. Hierbei ist aber zu bemerken, dafs es nothwendig ist, die Flüssigkeit, aus welcher die Baryterde gefällt wird, entweder vor, oder auch nach dem Zusatz der Schwefelsäure zu erwärmen, und nicht eher zu filtriren, als bis der Niederschlag sich vollkommen gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Wenn

diese Sorgfalt nicht angewandt wird, so pflegt gewöhnlich die schwefelsaure Baryterde milchicht durch's Filtrum zu gehen.

Es läfst sich die Menge der Baryterde auch als kohlensaure Baryterde bestimmen, doch ist diese Methode nicht so sehr genau, weil die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich im Wasser ist; es steht daher diese Methode der kurz vorher angeführten sehr nach. Ist man indessen gezwungen, die Menge der Baryterde als kohlensaure Baryterde zu bestimmen, so fällt man sie aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Da aber das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak eine Mengung von Carbonat und Bicarbonat ist, und letzteres eine im Wasser auflöslichere kohlensaure Baryterde erzeugen würde, so setzt man vorher zu der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks ein wenig caustisches Ammoniak, und erwärmt das Ganze auf der Kapelle. Die erhaltene kohlensaure Baryterde wird mit nicht zu vielem Wasser ausgesüfst, darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert sie keine Kohlensäure.

Hat man in Verbindungen Baryterde von Alkalien zu trennen, so löst man das Ganze im Wasser, oder sind die Verbindungen darin unauflöslich, in einer verdünnten Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde durch überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure; dann filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bestimmt nun die schwefelsauren Alkalien auf die Weise, wie es oben angegeben ist.

V. Strontium.

Die Strontianerde läfst sich nicht so gut, wie die Baryterde, durch Schwefelsäure vollständig fällen, da die schwefelsaure Strontianerde nicht so ganz unlöslich im Was-

Wasser ist. Indessen wenn man Schwefelsäure zu einer aufgelösten Verbindung der Strontianerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, setzt, darauf Alkohol hinzufügt, und die schwefelsaure Strontianerde mit Spiritus aussüfst, so kann auf diese Weise die schwefelsaure Strontianerde ebenfalls sehr genau bestimmt werden, da sie im Spiritus unauflöslich ist. — In sehr vielen Fällen ist man jedoch gezwungen, die Strontianerde durch Schwefelsäure aus einer wäfsrigen Auflösung zu fällen, wenn nämlich noch Salze darin vorhanden sind, die im Spiritus nicht löslich sind. Obgleich auf diese Weise die Menge der Strontianerde nicht mit einer so grofsen Genauigkeit bestimmt werden kann, wie die der Baryterde, so ist dieses Verfahren doch wohl noch besser, als das, die Strontianerde durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu fällen, da auch die kohlensaure Strontianerde nicht durchaus unlöslich im Wasser ist. Will man sie jedoch auf diese Weise bestimmen, so setzt man zur Flüssigkeit ein Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak, zu dem etwas freies Ammoniak gemischt ist, und erwärmt sie auf der Kapelle; darauf filtrirt man die erhaltene kohlensaure Strontianerde von der Flüssigkeit ab, süfst sie aus und glüht sie. Durch's Glühen verliert sie ihre Kohlensäure nicht.

Ist die Strontianerde, deren Menge man bestimmen will, in einer Flüssigkeit aufgelöst, in welcher sich weiter keine andere Base befindet, so geschieht dies eigentlich am besten so, wie bei den Alkalien.

Von der Baryterde trennt man oft die Strontianerde auf die Weise, dafs man beide in Chlormetalle verwandelt, diese glüht, und darauf, wenn man ihr Gewicht bestimmt hat, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das Chlorstrontium auflöslich ist. Da es indessen darin nicht sehr leicht auflöslich, und da das wasserfreie Chlorbaryum ohnehin nicht ganz vollkommen im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, so ist diese Methode nicht

sehr zu empfehlen. — Berzelius hat dagegen folgendes Verfahren angerathen (Poggendorff's Annalen, Th. I. p. 195.): Man löst beide Erdarten in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure auf, und setzt darauf Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, welche die Baryterde fällt; die Strontianerde bleibt als Kieselfluorstrontium durch die freie Säure aufgelöst. Der Niederschlag von Kieselfluorbaryum setzt sich nicht sogleich ab, sondern schlägt sich erst nach einer Weile als kleine microscopische Krytalle nieder; er wird ausgesüfst, auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und getrocknet. Aus dem Gewichte des Kieselfluorbaryums berechnet man den Gehalt an Baryterde. — In der abfiltrirten Flüssigkeit ist indessen noch eine sehr kleine Menge Kieselfluorbaryum aufgelöst; man fällt diesen geringen Barytgehalt durch eine höchst geringe Spur von Schwefelsäure, die nicht auf die Strontianerde wirkt. Die kleine Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird abfiltrirt und ausgesüfst; darauf glüht man sie schwach, wägt sie, und berechnet aus dem Gewichte derselben die Menge der Baryterde. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit mehr Schwefelsäure versetzt und zur Trocknifs abgedampft; darauf wird die trockne Masse, die schwefelsaure Strontianerde ist, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte derselben berechnet man dann die Menge der Strontianerde.

Von den Alkalien kann man die Strontianerde auf die Weise trennen, dafs man sie entweder durch Schwefelsäure als schwefelsaure Strontianerde, oder durch kohlensaures Ammoniak als kohlensaure Strontianerde niederschlägt. In beiden Fällen wird der Niederschlag ausgesüfst, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist nun die ganze Menge des Alkali's enthalten. Hat man die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt, so dampft man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak, wodurch man das Alkali als neutrales schwefelsaures Salz erhält. Ist die Stron-

tianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und die trockne Masse geglüht; hierdurch werden die ammoniakalischen Salze verflüchtigt, und das Alkali bleibt zurück, verbunden mit der Säure, mit welcher es in der Flüssigkeit vor der Trennung von der Strontianerde verbunden war, wenn es eine Säure ist, die nicht durch die Hitze in ihren Verbindungen mit Basen zerstört wird. Geschieht dies nicht, so hat man nur nöthig, nach der Verjagung der ammoniakalischen Salze zum Rückstand etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird.

VI. Calcium.

Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der Verbindung der Kalkerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, Schwefelsäure und dann Alkohol gesetzt wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst, worin sie unauflöslich ist; sie wird dann geglüht. Aus dem Gewichte derselben berechnet man den Gehalt an Kalkerde.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche, die im Spiritus unlöslich oder schwer löslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; darauf setzt man oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so mufs man darauf sehen, dafs so viel Ammoniak zugegen ist,

dafs die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Der Niederschlag, der oxalsaure Kalkerde ist, setzt sich nur langsam ab, und läuft milchicht durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt und den Niederschlag vollständig sich setzen läfst. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaure Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich in Säuren, und durchaus nicht unauflöslich in freier Oxalsäure. Man mufs daher ja darauf sehen, dafs nach der Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit etwas alkalisch, oder doch neutral ist. Nach dem Filtriren wird die oxalsaure Kalkerde gut ausgesüfst, darauf getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Es zeigt sich hierbei eine schwache blaue Flamme, die vom erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt eine gräuliche Farbe an, doch wird sie beim stärkeren Glühen beinahe wieder weifs. Die oxalsaure Kalkerde hat man nun in kohlensaure Kalkerde umgewandelt, die beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angewandt worden ist, keine Kohlensäure verloren hat. Da aber die Hitze leicht so grofs gewesen sein kann, dafs sich etwas Kohlensäure hat entwickeln können, so mufs man die kohlensaure Kalkerde nach dem Glühen wägen, darauf im Tiegel mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gleichförmig anfeuchten, alsdann trocknen, und nach sehr schwachem Glühen wieder wägen. Stimmen beide Wägungen mit einander überein, so war beim ersten Glühen keine Kohlensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung eine Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs diese von noch

hinzugetretener Kohlensäure herrührt. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlensauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde. —

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlensaures Ammoniak, wodurch kohlensaure Kalkerde gefällt wird. Die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks mufs man, wenn sie hierzu soll angewandt werden, mit etwas caustischem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung läfst man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen. — Beide angeführte Methoden sind aber nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure, oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, und wenn sie in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist.

Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (dessen Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, T. I. pag. 75.), folgende Methode an: Man sucht beide als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, die ausgesüfst werden. Man übergiefst sie darauf mit etwas Wasser, und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, dafs sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel wie möglich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was durchaus nothwendig ist, mufs man nicht nur die Salpetersäure gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern zuletzt noch vor jedem Hinzugiefsen neuer Säure die Flüssigkeit auch zuvor erwärmen, bis keine weitere Einwirkung der Säure statt findet; denn wenn die Auflösung anfängt, sich der Neutralität zu nähern, und nicht sehr verdünnt ist, lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz vollständig

zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflösung wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann, bis zur gänzlichen Trockenheit abgeraucht, worauf die Flasche sogleich verschlossen wird. Nachdem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr dem Doppelten ihres Volumens von absolutem Alkohol übergossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen und öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme aber sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst zurückbleibt; wenn diese sich völlig abgesetzt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit absolutem Alkohol darauf und süfst sie mit absolutem Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber der Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man trocknet darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontianerde, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Strontianerde. Zur gröfseren Sicherheit kann man dieselbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Schwefelsäure versetzen und wieder zur Trocknifs abdampfen, darauf die trockne Masse in einem gewogenen Platintiegel oder Platinschälchen glühen und wägen, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an Strontianerde berechnen. — Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird, mit Wasser verdünnt, auf einer Kapelle so lange mäfsig erhitzt, bis der Alkohol verjagt worden ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen

Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst.

Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich zweier Methoden bedienen. Die eine Methode besteht darin, dafs man die beiden Erden in Chlormetalle umzuändern sucht. Hat man sie im kohlensauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel stark und wägt sie. War in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorammonium, wie dies oft der Fall ist, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch blofs das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurück bleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die Weise, wie es oben angegeben ist. Man kann auch, was einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfsen. Das im Alkohol unauflösliche Chlorbaryum löst man in Wasser auf, und fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde aus der Auflösung.

Diese Methode giebt, wenn sie auch mit grofser Sorgfalt ausgeführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, weil das Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallisationswasser befreit worden ist, nicht durchaus unauflöslich im absoluten Alkohol ist. Man hat indessen eine andere Methode, Kalkerde von Baryterde zu tren-

nen, die ein genaueres Resultat giebt und jener um so mehr vorzuziehen ist, da es dabei ganz gleichgültig ist, in welchen Säuren die beiden Erdarten aufgelöst sind, und ob neben diesen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht. Sie besteht darin, dafs man die Flüssigkeit, in welcher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser verdünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefelsaure Baryterde gefällt, die schwefelsaure Kalkerde hingegen, die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwer löslich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreichend mit Wasser verdünnt worden ist. War dies nicht geschehen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde mehr oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist nicht nöthig, warmes Wasser zum Aussüfsen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde im heifsen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Aussüfsen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die oxalsaure Kalkerde wird dann so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. — Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist; sie darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde beim Zutritt der Luft nach und nach an den Wänden des Gefäfses kohlensaure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der

schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefelsauren Kalkerdeauflösung abfiltrirt worden ist. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so mufs dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft so: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas caustisches Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung als kohlensaure Erden; diese löst man dann in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie dann mit absolutem Alkohol, der Chlorbaryum unaufgelöst zurückläfst, während Chlorstrontium und Chlorcalcium aufgelöst werden. Man vermischt nun die alkoholische Auflösung mit Wasser und verdampft gelinde den Alkohol, darauf setzt man zu der Flüssigkeit Salpetersäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab und bemüht sich auf diese Weise, salpetersaure Salze zu erhalten, die man auf die Weise trennt, wie es oben angegeben ist. — Besser ist es indessen, aus der Flüssigkeit, welche die drei Erden aufgelöst enthält, zuerst die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen, sie bis zur Trocknifs abzudampfen und die trockne Masse zu glühen, wodurch man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde erhält. Diese werden dann in einem Platintiegel mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali gemengt und damit geschmolzen. Die geschmolzene Masse übergiefst man nun mit Wasser; man erhält einen unlöslichen Rückstand, der aus kohlensaurer Strontianerde und kohlensaurer Kalkerde besteht. Um diese beiden von einander zu scheiden, verfährt man so, wie es pag. 149. angeführt worden ist.

Die Trennung der Kalkerde von den drei feuerbe-

ständigen Alkalien ist sehr leicht. Man fällt die Kalkerde aus der Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak, und dampft die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab; darauf wird die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel geglüht und gewogen. Man behält so das feuerbeständige Alkali mit der Säure verbunden zurück, mit welcher es in der Flüssigkeit verbunden gewesen ist, wenn nämlich beide eine Verbindung geben, die nicht durch die Hitze zersetzt wird; war z. B. Kalkerde und Alkali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so erhält man Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. Die ammoniakalischen Salze, die in der Flüssigkeit gelöst waren, wie z. B. das überschüssig hinzugesetzte oxalsaure Ammoniak oder Chlorammonium, werden durch's Glühen zerstört oder verflüchtigt. Besondere Vorsicht hat man indessen anzuwenden, wenn die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus einer Flüssigkeit gefällt worden ist, die Schwefelsäure oder schwefelsaures Ammoniak enthält. Ist die Menge des schwefelsauren Ammoniaks bedeutend, so ist es schwer, einen Verlust zu vermeiden. Das schwefelsaure Ammoniak schmilzt, zersetzt sich und sprützt dabei, ehe es sich verflüchtigt. Es ist anzurathen, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer etwas grofsen Platinschale abzudampfen, und die trockne Masse darin so lange zu glühen, bis fast alle ammoniakalische Salze verjagt worden sind; darauf mufs man das erhaltene schwefelsaure Alkali mit Vorsicht in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel bringen, das Letzte aus der gröfseren Schale mit Wasser abspülen und in die kleine Schale giefsen, dann das Ganze bis zur Trocknifs abdampfen und nach dem Glühen wägen. Beim Glühen mufs, um einen Ueberschufs von Schwefelsäure vollständig zu verjagen, etwas kohlensaures Ammoniak auf die Weise angewandt werden, wie es oben, pag. 136., gezeigt worden ist.

VII. Magnesium.

Die quantitative Ausscheidung der Talkerde ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft; sie kann nicht so genau bestimmt werden, wie die bis jetzt abgehandelten Substanzen.

Ist Talkerde in einer Flüssigkeit enthalten, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und enthält dieselbe, aufser Talkerde, keine andere fixe Bestandtheile, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalische Salze verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit enthalten sind. Darauf übergiefst man die geglühte Masse sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse ein wenig, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen; der Rückstand wird gewogen, er besteht jetzt aus neutraler schwefelsaurer Talkerde, aus deren Gewicht man den Talkerdegehalt berechnen kann. War schon vorher Schwefelsäure in der Flüssigkeit, so ist es natürlich nicht nöthig, die trockne Masse nach dem ersten Glühen mit Schwefelsäure zu übersättigen. Nie mufs man jedoch, wenn ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten sind, die Schwefelsäure eher hinzusetzen, als bis diese verjagt worden sind, weil sonst viel schwefelsaures Ammoniak würde erzeugt werden, das, ohne einen Verlust des Rückstandes zu veranlassen, schwer zu verjagen ist, da es vorher schmilzt und dabei sehr sprützt.

Sind neben der Talkerde noch andere fixe Bestandtheile, wie z. B. Kalisalze, in der Flüssigkeit, und soll darin allein die Talkerde quantitativ bestimmt werden, so fällt man sie durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali als kohlensaure Talkerde daraus. Da aber die neutrale kohlensaure Talkerde, die durch neutrales kohlensaures Kali

gefällt werden müfste, durch's Wasser so zersetzt wird, dafs dabei zweifach kohlensaure Talkerde, welche im Wasser auflöslich ist, gebildet wird, so mufs man, um dies zu vermeiden, die talkerdehaltige Auflösung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali kochen. Da aber etwas Talkerde aufgelöst bleiben könnte, wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so ist es gut, nach dem Kochen die talkerdehaltige Flüssigkeit, nachdem sie mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kali versetzt und damit gekocht worden ist, und nachdem sich die meiste Talkerde schon abgeschieden hat, in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bei starker Hitze bis zur Trocknifs abzudampfen. Hierbei mufs, um einen Verlust durch Sprützen zu vermeiden, vorzüglich zuletzt die Masse umgerührt werden. Die trockne Masse wird mit kochendem Wasser übergossen, wobei kohlensaure Talkerde ungelöst zurückbleibt. Diese wird darauf filtrirt und mit heifsem Wasser ausgesüfst. Das Aussüfsen mufs wo möglich nicht unterbrochen werden, auch darf man es nicht zu lange fortsetzen, weil die kohlensaure Talkerde im Wasser durchaus nicht unauflöslich ist; doch löst sie sich in heifsem Wasser schwerer als in kaltem auf, wefshalb man das Wasser zum Aussüfsen so heifs wie nur immer möglich anwenden mufs. Nachdem man nun so lange ausgesüfst hat, dafs einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, nur einen geringen Fleck zurücklassen, wird die kohlensaure Talkerde getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen verliert sie ihre Kohlensäure, man darf es daher nicht zu früh unterbrechen. — In der von der kohlensauren Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit ist nun noch eine geringe Menge von kohlensaurer Talkerde aufgelöst. Um die Menge derselben zu bestimmen, setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und dann caustisches oder kohlensaures Ammoniak hinzu, und läfst das Ganze längere Zeit an einem warmen Orte ruhig stehen. Es bildet sich nun ein gröfse-

rer oder geringerer Niederschlag von halb phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, die sich erst nach längerer Zeit als ein krystallinischer Niederschlag vollständig absetzt. Sie ist in der Flüssigkeit, welche phosphorsaures Ammoniak enthält, nach Berzelius (dessen Lehrbuch, Th. II. p. 651.), gänzlich unlöslich, doch in reinem Wasser wird sie ein wenig aufgelöst; man darf daher das Auswaschen nicht zu lange fortsetzen. Der ausgesüfste Niederschlag wird getrocknet und darauf geglüht, wodurch der Gehalt an Wasser und Ammoniak verjagt wird, und neutrale phosphorsaure Talkerde zurückbleibt. Man nimmt gewöhnlich an, dafs in dem geglühten Niederschlage genau 40 Procent Talkerde enthalten sind, während doch die neutrale wasserfreie phosphorsaure Talkerde nur 36,67 Procent Talkerde enthält; indessen, da das Salz im Wasser etwas auflöslich ist, und da durch das Auswaschen ein Verlust entsteht, so wird der Gehalt derselben auf eine approximative Weise auf die Art ergänzt, dafs man im geglühten Salze 40 Procent Talkerde annimmt. Es würde die quantitative Bestimmung der Talkerde unzuverlässig sein, wenn man die ganze Menge derselben als halb phosphorsaure Ammoniak-Talkerde fällen würde. Wenn man sie aber durch kohlensaures Kali auf die Art fällt, wie es oben angegeben worden ist, und dann die noch aufgelöst gebliebenen Spuren derselben als halb phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederschlägt, und in dem geglühten Rückstand 40 Procent Talkerde annimmt, so wird dadurch der Gehalt der Talkerde so genau bestimmt, wie es jetzt nur möglich ist.

Bei dem Fällen der Talkerde durch kohlensaures Kali müssen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, durch deren Unterlassung gewöhnlich sehr grofse Fehler entstehen. Sind in der talkerdehaltigen Flüssigkeit bedeutende Mengen von Chlorammonium oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so wird durch kohlensaures Kali die ganze Menge der Talkerde erst dann ge-

fällt, wenn durch das kohlensaure Kali die ammoniakalischen Salze zersetzt worden sind. Dies geschieht aber vollständig, wenn ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt worden ist, und das Ganze anhaltend gekocht wird. Hat man die Flüssigkeit vollständig bis zur Trocknifs abgedampft, so ist alles Ammoniak als kohlensaures Ammoniak, welches wie caustisches Ammoniak riecht, verflüchtigt worden. Oft aber täuschen sich Ungeübte in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's. Um zu sehen, ob man die hinreichende Menge desselben zu der talkerdehaltigen Flüssigkeit hinzugethan hat, erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis sie während des Erwärmens keinen Ammoniakgeruch mehr entwickelt, darauf fügt man wiederum etwas kohlensaures Kali hinzu. Entsteht dadurch in der Wärme ein neuer Ammoniakgeruch, so war noch nicht die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali vorhanden. Wird die zur Trocknifs abgedampfte Masse mit Wasser übergossen, so mufs dieses das Lackmuspapier sehr stark bläuen. Bleibt die Farbe desselben unverändert, so mufs man eine neue Menge von kohlensaurem Kali hinzusetzen, und das Abdampfen bis zur Trocknifs wiederholen.

Statt des kohlensauren Kali's kann man sich in allen Fällen des caustischen Kali's bedienen, welches sogar die Talkerde besser niederschlägt als das kohlensaure. Man erhält aber dann reine Talkerde, die im Wasser leichter löslich ist, als die kohlensaure, obgleich sie auch, wie diese, vom kochenden Wasser schwerer gelöst wird als vom kalten.

Das kohlensaure Natron kann man nicht mit gleichem Erfolge statt des kohlensauren Kali's anwenden. Die kohlensaure Talkerde bildet, nach Mosander (Poggendorff's Annalen, Th. V. pag. 505.), mit demselben ein Doppelsalz, das durch Kochen der Flüssigkeit, oder durch Abdampfen derselben bis zur Trocknifs, nicht zersetzt wird, was bei dem analogen Doppelsalze aus koh-

lensaurem Kali und kohlensaurer Talkerde der Fall ist. Auch löst das Waschwasser vom erstern Doppelsalze weit mehr auf; aber dennoch würde man bei Analysen einen grofsen Ueberschufs erhalten, wenn man zur Abscheidung der Talkerde kohlensaures Natron anwendete.

Da es schon sehr schwierig ist, den Gehalt der Talkerde genau zu bestimmen, wenn sie allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, so vermehren sich die Schwierigkeiten noch bedeutend, wenn sie von andern Substanzen quantitativ getrennt werden soll.

Sind in einer Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde enthalten, so geschieht die Trennung nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird. Sind in der Flüssigkeit, die Kalkerde und Talkerde enthält, aufserdem noch Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthalten, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe gehörig mit Wasser und setzt dann caustisches Ammoniak, jedoch im möglichst kleinsten Ueberschusse, hinzu. Wenn keine ammoniakalische Salze vorhanden sind, so setzt man zu der Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorammonium; jedoch wenn diese Flüssigkeit sauer ist, so hat man auch dies nicht nöthig, da durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Es entsteht dann durch Ammoniak kein Niederschlag, wenn ammoniakalische Salze in gehöriger Menge vorhanden waren; entsteht indessen doch ein geringer Niederschlag, aus Mangel einer hinreichenden Menge eines ammoniakalischen Salzes, so löst man ihn durch eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, auf, und übersättigt die Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak, wodurch nun kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Kalkerde wird nun durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit auf die Weise gefällt, wie es pag. 147. angeführt worden ist. Die Talkerde wird dadurch nicht gefällt, weil die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen es verhindert, obgleich die oxal-

saure Talkerde für sich im Wasser so gut wie unauflöslich ist. Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde durch kohlensaures Kali auf die vorher beschriebene Art geschieden.

Eine andere Methode, von R. Phillips und Cooper angegeben (*The quarterly Journal etc. Vol. VII., pag.* 392.), ist diese: Man fällt, wenn in der zu untersuchenden Flüssigkeit, aufser Kalkerde und Talkerde, noch andere fixe Bestandtheile, wie z. B. Alkalien, enthalten sind, beide Erden durch kohlensaures Kali auf die Weise, dafs man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft; darauf übergiefst man die trockne Masse mit warmem Wasser und süfst die kohlensauren Erden mit kochendem Wasser aus. Man übersättigt sie dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel schwach, um die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen. Sind in der Auflösung hingegen aufser der Kalkerde und Talkerde keine fixe Bestandtheile, und sind diese Erden an Säuren gebunden, die durch Schwefelsäure verjagt werden können, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab, glüht, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind, die trockne Masse, um diese zu verjagen; behandelt sie dann mit Schwefelsäure und glüht sie wieder, um den Ueberschufs der Schwefelsäure zu verjagen. Die geglühte Masse wird gewogen und mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde digerirt. Diese löst nur die schwefelsaure Talkerde auf, und läfst die schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurück, die mit der gesättigten Auflösung der schwefelsauren Kalkerde so lange ausgesüfst wird, bis man glaubt, dafs sie keine schwefelsaure Talkerde mehr enthalten könne. Hierauf glüht man die rückständige schwefelsaure Kalkerde und wägt sie; durch den Gewichtsunterschied findet man dann die Menge der schwefelsauren Talkerde, und berechnet aus den schwefelsauren Salzen die Menge der in ihnen enthal-

haltenen Erden. Diese Methode, die in manchen Fällen sehr vortheilhaft angewandt werden kann, ist etwas unsicherer als die zuerst angegebene. Man kann nicht wissen, wann alle schwefelsaure Talkerde ausgewaschen ist, und dann bleibt das Filtrum der schwefelsauren Kalkerde, getränkt mit einer Auflösung derselben, zurück, wodurch das Gewicht derselben nothwendig um etwas vermehrt werden mufs.

Andere Methoden, Kalkerde von Talkerde zu scheiden, können hier füglich übergangen werden, da sie nicht ein so zuverlässiges Resultat geben, wie die beiden beschriebenen.

Die Trennung der Strontianerde und der Baryterde von der Talkerde ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Sind sie in einer Flüssigkeit enthalten, so schlägt man die Strontianerde und die Baryterde als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde nieder, worauf man aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde entweder als schwefelsaure bestimmt, oder sie durch kohlensaures Kali auf die Weise niederschlägt, wie es oben angegeben worden ist. — Da die schwefelsaure Strontianerde nicht so vollkommen unlöslich im Wasser, wie die schwefelsaure Baryterde ist, so wird auf diese Weise die Baryterde weit besser von der Talkerde getrennt, als die Strontianerde.

Die Trennung der Talkerde von den fixen Alkalien ist sehr schwierig. Man verwandelt die Talkerde und das fixe Alkali in schwefelsaure Salze, was sehr leicht geschehen kann. Die schwach geglühten schwefelsauren Salze werden darauf gewogen und in Wasser aufgelöst; zu der Auflösung setzt man so lange eine Auflösung von essigsaurer Baryterde hinzu, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist. Man erwärmt das Ganze, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse in einer Platinschale. Hierdurch verwandeln sich die essigsauren Salze in koh-

lensaure Salze, und die kohlensaure Talkerde verliert ihre Kohlensäure ganz oder zum Theil, je nachdem das Glühen stärker oder schwächer gewesen ist. Die geglühte Masse wird mit heifsem Wasser übergossen; es wird dadurch nur das kohlensaure Alkali aufgelöst, und kohlensaure Baryterde und Talkerde bleiben ungelöst zurück. Man filtrirt die Auflösung des kohlensauren Alkali's von dem Rückstande ab, und süfst diesen aus. Das Aussüfsen mit heifsem Wasser darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sowohl kohlensaure Baryterde, als auch Talkerde nicht durchaus unauflöslich im Wasser sind. Die alkalische Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse geglüht, gewogen und in Chlormetall oder in schwefelsaures Alkali verwandelt, weil es dann besser gewogen werden kann. — Die vom Wasser ungelöst zurück gebliebene kohlensaure Baryterde und Talkerde löst man in Salzsäure auf, und fällt die Baryterde durch Schwefelsäure aus der Auflösung; darauf filtrirt man die schwefelsaure Baryterde ab und verdampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs. Die erhaltene trockne Masse wird geglüht und gewogen; sie besteht nun blofs aus schwefelsaurer Talkerde. Rechnet man nun das Gewicht des schwefelsauren Alkali's zu dem der schwefelsauren Talkerde, so mufs dieses mit dem übereinstimmen, das man vor der Trennung beider erhalten hat. — Man sieht, dafs diese Methode sehr umständlich ist, und kein durchaus genaues Resultat wegen der nicht gänzlichen Unauflöslichkeit der kohlensauren Baryterde und Talkerde geben kann. Uebrigens läfst sich auf diese Weise das Kali noch am besten von der Talkerde trennen, weniger genau geschieht es mit Natron und Lithion. Das Natron bildet im kohlensauren Zustande mit der kohlensauren Talkerde zwar ein Doppelsalz, das durch das Glühen zerstört wird, worauf beim Auswaschen mit Wasser kohlensaures Natron sich auflöst und Talkerde zurückbleibt; es kann aber dadurch mehr Talkerde aufgelöst werden, als sich sonst

im Wasser allein auflösen würde; die Trennung des Lithion kann deshalb nicht ganz genau auf die beschriebene Weise geschehen, weil das kohlensaure Lithion sehr schwer auflöslich im Wasser ist. Besser ist es daher, wenn Lithion allein von Talkerde getrennt werden soll, letztere erst durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron auf die Art zu fällen, dafs man das Ganze bis zur Trocknifs abdampft, die trockne Masse mit heifsem Wasser übergiefst, das ungelöste Doppelsalz aus kohlensaurem Natron und kohlensaurer Talkerde abfiltrirt, es mit heifsem Wasser aussüfst und es glüht, wodurch es zersetzt wird. Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser behandelt, welche kohlensaures Natron auflöst, und Talkerde zurück läfst, deren Gewicht man bestimmt. — Aus der vom Doppelsalze abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion auf die Weise, wie es oben pag. 141. angegeben worden ist.

VIII. Aluminium.

Die Thonerde wird aus ihren Auflösungen durch kohlensaures und caustisches Ammoniak, so wie auch durch kohlensaures Kali vollständig gefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und läfst sich schwer aussüfsen, was am besten mit warmem Wasser geschieht; er schwindet beim Trocknen aufserordentlich zusammen, und mufs erst sehr gut getrocknet worden sein, ehe man ihn glühen und wägen kann. Das Glühen mufs mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei oft decrepitirt, und so einen Verlust verursachen kann.

Von den genannten Fällungsmitteln ist das kohlensaure Ammoniak das beste, und mufs daher immer angewandt werden, wenn es nicht nöthig ist, die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden. Selbst wenn man eine neutrale Auflösung von Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder andere kohlensaure Alkalien niederschlägt, so entsteht ein Brausen von Kohlensäure, weil diese sich

nicht mit der Thonerde verbindet. Auch caustisches Ammoniak schlägt die Thonerde sehr gut nieder, und mufs in sehr vielen Fällen angewandt werden, wenn man sich nicht des kohlensauren Ammoniaks bedienen kann. Man mufs sich aber hüten, einen sehr grofsen Ueberschufs davon zur Flüssigkeit zu setzen, weil dadurch Spuren von Thonerde aufgelöst werden können; denn filtrirt man den Niederschlag ab, und erwärmt man die abfiltrirte Flüssigkeit so lange, bis der Ueberschufs des Ammoniaks sich verflüchtigt hat, so scheiden sich manchmal unbedeutende, oft beinahe ganz unwägbare, Flocken von Thonerde ab. Das kohlensaure Kali als Fällungsmittel für Thonerde zu benutzen, ist sehr unzweckmäfsig. Es schlägt zwar die Thonerde vollkommen nieder, doch ist es aufserordentlich schwer, ja fast unmöglich, die letzten Spuren des Kali's von der Thonerde durch Auswaschen zu trennen, wodurch man beim Wägen der Thonerde ein etwas gröfseres Gewicht erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Ist man gezwungen gewesen, die Thonerde durch kohlensaures Kali niederzuschlagen, so mufs man bei genauen quantitativen Analysen die niedergeschlagene und abfiltrirte Thonerde noch einmal durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen, und durch kohlensaures Ammoniak wieder fällen.

Um Thonerde von Talkerde zu trennen, hat man mehrere Methoden. Man setzt zu der Auflösung beider so viel einer Auflösung von Chlorammonium, als man für hinreichend glaubt, um die Talkerde durch caustisches Ammoniak unfällbar zu machen. Dann fällt man die Thonerde durch caustisches Ammoniak. Ist die Auflösung beider Erden sauer, so ist es nicht nöthig, zu derselben Chlorammonium hinzuzufügen, weil durch die Sättigung der Säure mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht, um die Talkerde, nach dem Zusatz von Ammoniak, aufgelöst zu erhalten. Die Thonerde wird abfiltrirt und ausgesüfst; es ist indessen nicht

nöthig, sie ganz vollkommen auszusüfsen, da sie noch nicht ganz rein ist, sondern noch eine kleine Menge Talkerde enthält. Selbst wenn man vorher zur Flüssigkeit eine sehr grofse Menge von Chlorammonium gesetzt hat, kann man die Fällung einer kleinen Menge Talkerde, die wahrscheinlich aus chemischer Verwandtschaft zur Thonerde, mit derselben gemeinschaftlich niederfällt, nicht vermeiden. Um diese kleine Menge Talkerde zu trennen, mufs man die Thonerde, während sie noch feucht ist, mit caustischer Kaliauflösung behandeln. Am besten verfährt man dabei auf die Weise, dafs man das feuchte Filtrum mit der Thonerde in ein Becherglas thut und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, jedoch einen zu grofsen Ueberschufs derselben vermeidet. Hierauf filtrirt man die Auflösung und süfst das Filtrum vollständig aus. Zu der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure setzt man caustische Kaliauflösung im Uebermaafs hinzu, und erhitzt das Ganze in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale. Die Thonerde löst sich in der Kalilauge auf, während die kleine Menge Talkerde ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung geschieht zwar schon in der Kälte, es ist aber immer besser, Wärme anzuwenden, damit die Trennung vollständiger geschehe. Die kleine Menge der Talkerde wird nun filtrirt und ausgesüfst; darauf bringt man sie mit dem feuchten Filtrum in Chlorwasserstoffsäure, worin sie aufgelöst wird. Das Filtrum süfst man gehörig aus, und gielst dann die Auflösung der kleinen Menge Talkerde zu der Flüssigkeit, worin die gröfste Menge von Talkerde enthalten ist, die im Anfange von dem durch caustisches Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist. Durch das Vermischen beider Flüssigkeiten hat man die ganze Menge der Talkerde beisammen; man schlägt dieselbe dann auf die Weise nieder, wie es bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben ist. — Nun mufs noch die Menge der Thonerde bestimmt werden, die in der caustischen Kalilauge

aufgelöst ist. Man setzt zu der Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure, dafs die dadurch anfangs gefällte Thonerde durch ein geringes Uebermaafs der angewandten Säure wieder aufgelöst wird. Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure fällt man die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak. Diese Methode, die Thonerde aus ihrer Auflösung in caustischem Kali zu fällen, ist einer andern weit vorzuziehen, die wohlfeiler ist und gewöhnlich angewandt wird. Sie besteht darin, dafs man zu der alkalischen Auflösung der Thonerde eine Auflösung von Chlorammonium setzt; hierdurch wird Kali in Chlorkalium verwandelt, Thonerde schlägt sich nieder und Ammoniak wird frei. Aber die grofse Menge des Ammoniaks kann bewirken, dafs etwas Thonerde aufgelöst bleibt; auch scheidet sich dann, nach Berzelius, mit der Thonerde etwas Kali ab, wodurch eine Vergröfserung des Gewichtes entsteht.

Eine andere Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, könnte darin bestehen, dafs man beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, jedoch einen Ueberschufs derselben vermeidet, zu der Auflösung ein Uebermaafs von caustischem Kali setzt und das Ganze erwärmt, wodurch die Thonerde würde aufgelöst werden, die Talkerde aber ungelöst zurückbleiben würde. Aber diese Methode ist der so eben beschriebenen, ungeachtet ihrer Kürze, durchaus nicht vorzuziehen, weil durch die Gegenwart einer grofsen Menge Talkerde, durch caustisches Kali die Thonerde von ihr nicht völlig getrennt wird. Es ist daher immer besser, von der Thonerde erst die gröfste Menge der Talkerde zu scheiden, und dann die Thonerde in Kali aufzulösen. Wenn indessen sehr geringe Mengen Talkerde von sehr grofsen Mengen Thonerde zu trennen sind, so kann diese zweite Methode angewendet werden.

Eine dritte Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, besteht darin, dafs man zu der mit Wasser ver-

dünnten Auflösung beider eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali setzt. Es entsteht dabei ein starkes Brausen, die Thonerde wird vollständig niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt aufgelöst. Der Niederschlag wird ausgesüfst; gewöhnlich trocknet man ihn darauf, glüht ihn und bestimmt seine Menge. Es ist indessen schon oben angeführt worden, dafs es genauer sei, die Thonerde, wenn sie durch ein Kalisalz gefällt worden ist, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und aus der Auflösung die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Wenn man daher die gefällte Thonerde genug ausgesüfst hat, legt man das feuchte Filtrum mit dem Niederschlage in ein Becherglas, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, süfst das Filtrum aus, und fällt die Thonerde von Neuem. — Die Auflösung der Talkerde dampft man bis zur Trocknifs ab, wodurch das zweifach kohlensaure Kali sich in einfach kohlensaures verwandelt, und behandelt dann die trockne Masse zur Abscheidung der Talkerde so, wie es oben angegeben worden ist.

Die Trennung der Thonerde von der Kalkerde ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Die Auflösung beider wird mit caustischem Ammoniak übersättigt, wodurch blofs die Thonerde gefällt wird. Hierbei mufs nun aber eine Vorsichtsmaafsregel beobachtet werden, durch deren Nichtachtung bei quantitativen Analysen sehr oft bedeutende Fehler entstehen können. Es wird nämlich durch caustisches Ammoniak bekanntlich die Kalkerde nicht gefällt; indessen wenn eine Auflösung, die Kalkerde enthält, mit caustischem Ammoniak übersättigt wird, so zieht sie nach kürzerer oder längerer Zeit Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an, und es setzen sich sandartige Krystalle von kohlensaurer Kalkerde an die Wände des Glases an. Die schnellere oder langsamere Bildung derselben hängt davon ab, ob caustisches Ammoniak im gröfseren oder geringeren Ueberschusse

vorhanden, oder ob die Auflösung sehr verdünnt oder wenig verdünnt ist. Wenn man daher Thonerde von Kalkerde durch caustisches Ammoniak trennen will, so mufs man einen bedeutenden Ueberschufs desselben vermeiden; man mufs ferner die gefällte Thonerde so schnell wie möglich abfiltriren, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte bedecken, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden. Aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man nun die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die erhaltene geglühte Thonerde wird nun gewogen, darauf übergiefst man sie mit etwas Wasser, und setzt dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu; entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Thonerde mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt.

Hat man Thonerde von Kalkerde und Talkerde zu trennen, so setzt man gewöhnlich zu der Auflösung Chlorammonium, und fällt dann die Thonerde durch caustisches Ammoniak. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Die gefällte Thonerde wird schnell abfiltrirt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die gröfste Menge der Talkerde; eine kleine Menge derselben ist mit der Thonerde gemeinschaftlich niedergefallen. Diese wird auf die Art, wie es oben beschrieben worden ist, in caustischem Kali aufgelöst, wodurch man die kleine Menge Talkerde von ihr trennt, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese Auflösung vereinigt man mit der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und welche die gröfste Menge von Talkerde enthält. Die Talkerde wird

nun durch kohlensaures Kali auf die Weise niedergeschlagen, wie es oben angeführt worden ist.

Eine zweite Methode, die Trennung dieser Erden zu bewirken, ist die, dafs man zu der Auflösung eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali setzt, wodurch man nur die Thonerde niederzuschlagen, und die Kalkerde und Talkerde aufgelöst zu erhalten sucht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit kann bis zur Trocknifs abgedampft werden. Wenn man die trockne Masse darauf mit heifsem Wasser behandelt, so bleiben kohlensaure Kalkerde und Talkerde zurück; man trennt diese nach einer der Methoden, die bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben sind. In diesem Falle ist jedoch wohl die Methode, beide Erden im schwefelsauren Zustande durch schwefelsaure Kalkerdeauflösung zu trennen, die vortheilhafteste. — Bei dieser Trennung der Thonerde von der Kalkerde und Talkerde ist noch zu bemerken, dafs sie nur dann anwendbar ist, wenn eine sehr kleine Menge von Kalkerde zugegen ist. Durch das zweifach kohlensaure Kali werden die Kalkerde und Talkerde in zweifach kohlensaure Salze verwandelt. Die zweifach kohlensaure Talkerde ist im Wasser ziemlich leicht auflöslich, die zweifach kohlensaure Kalkerde hingegen ist darin schwerlöslich. Wenn daher die Menge der Kalkerde etwas beträchtlich ist, so mufs man die Auflösung, ehe man sie mit zweifach kohlensaurem Kali vermischt, mit sehr vielem Wasser verdünnen; und dennoch hat man immer zu befürchten, dafs die gefällte Thonerde zweifach kohlensaure Kalkerde enthält.

Zur Trennung der Thonerde von der Strontianerde bedient man sich des caustischen Ammoniaks, eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde. Auch hier ist dieselbe Vorsichtsmaafsregel zu beobachten. Man mufs die gefällte Thonerde sehr schnell filtriren, damit sie nicht durch kohlensaure Strontianerde verunreinigt werde; denn Auflösungen von Strontianerde, wenn sie

mit caustischem Ammoniak gemischt sind, ziehen, wie die Kalkerdeauflösungen unter gleichen Umständen, Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an.

Die Trennung der Thonerde von der Baryterde geschieht durch Schwefelsäure, wodurch die Baryterde gefällt wird. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen.

Die Trennung der Thonerde von den feuerbeständigen Alkalien geschieht durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak, wodurch die Thonerde gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht darauf die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel; hierdurch wird das ammoniakalische Salz, das durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure, woran die Thonerde gebunden war, entstanden ist, verflüchtigt, und das Alkali bleibt mit der Säure zurück, mit welcher es in der Auflösung vor der Trennung von der Thonerde verbunden war. Ist die Säure, mit welcher Thonerde und Alkali verbunden waren, Schwefelsäure, so mufs das schwefelsaure Alkali beim Glühen noch mit kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es pag. 136. gezeigt worden ist.

Hat man Thonerde zu trennen von Talkerde, Kalkerde und einem feuerbeständigen Alkali, welche Trennungen häufig, vorzüglich bei Mineralanalysen, vorkommen, so setzt man zur Auflösung dieser Substanzen zuerst Chlorammonium, und fügt dann caustisches Ammoniak, wodurch Thonerde mit etwas Talkerde gefällt wird, hinzu. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Der Niederschlag wird schnell filtrirt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Die Kalkerde wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man trennt darauf die kleine Menge Talkerde, die zugleich mit der Thonerde gefällt worden ist, durch caustische Kaliauflösung, löst sie in

einer Säure auf, und setzt die Auflösung zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit. Diese dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf setzt man vorsichtig Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze und glüht es zuletzt gelinde. Die schwefelsaure Talkerde trennt man nun vom schwefelsauren Alkali auf die Weise, wie es oben, pag. 161., angegeben worden ist.

Die Thonerde kommt in der Natur als Corund in einem solchen Zustand der Dichtigkeit vor, dafs sie durch Säuren nicht angegriffen wird. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird sie nachher durch Säuren nicht auflöslich. Von gleicher Art der Dichtigkeit sind manche in der Natur vorkommende Verbindungen der Thonerde mit einigen Basen, in welchen die Thonerde gegen letztere die Rolle einer Säure vertritt. Eine solche Verbindung ist die der Thonerde mit der Talkerde, welche Spinell heifst. Diese können nur dann in Säuren aufgelöst werden, wenn sie vorher mit caustischem Kali geschmolzen worden sind. Die Analyse dieser Verbindungen durch caustisches Kali erfordert viele Vorsichtsmaafsregeln. Das Verfahren, welches dabei beobachtet wird, ist dasselbe, das man bei der Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Verbindungen mit caustischem Kali anwendet. Da dieses umständlich weiter unten bei der quantitativen Bestimmung der Kieselsäure angegeben wird, so halte ich nicht für nöthig, es hier zu beschreiben.

IX. Beryllium.

Die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch caustisches Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag hat viel Aehnlichkeit mit gefällter Thonerde, er ist ebenfalls sehr voluminös, schwindet aber beim Trocknen sehr zusammen.

Von der Thonerde trennt man die Beryllerde vermöge ihrer Auflöslichkeit in kohlensauren Alkalien, wozu man kohlensaures Ammoniak wählt. Die Trennung kann nach zwei Methoden geschehen. Nach der einen Methode setzt man zu der Flüssigkeit, worin die Thonerde und Beryllerde enthalten sind, eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschliefst das Gefäfs, und läfst das Ganze unter öfterem Umschütteln ziemlich lange stehen. Es ist nothwendig, dafs das kohlensaure Ammoniak in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzugesetzt wird, denn eine kleine Menge desselben fällt die Baryterde, und nur eine sehr grofse Menge desselben löst den anfangs gebildeten Niederschlag nach und nach wieder auf. Man wird daher sehen, dafs nach dem Zusetzen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks der voluminöse Niederschlag sich allmälig vermindert, weil die Baryterde sich nach und nach auflöst. Man filtrirt darauf die Thonerde, süfst sie aus, und bestimmt, wenn sie getrocknet und geglüht worden ist, ihr Gewicht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bis zur Trocknifs abgedampft. In dem Maafse, wie sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Die trockne Masse besteht aus Beryllerde und einem Salze, welches das Ammoniak mit der Säure gebildet hat, mit welcher die Beryllerde und Thonerde verbunden waren. Man glüht die trockne Masse, wodurch das ammoniakalische Salz sich verflüchtigt und nur Beryllerde zurück bleibt, deren Gewicht man bestimmt.

Die zweite Methode, Beryllerde von Thonerde zu trennen, ist folgende: Man schlägt beide Erden gemeinschaftlich durch caustisches Ammoniak nieder. Den voluminösen feuchten Niederschlag nimmt man vom Filtrum, behandelt dieses darauf mit Chlorwasserstoffsäure und süfst es gut aus. Diese Auflösung und den feuchten Nie-

derschlag bringt man zusammen in eine Flasche, und digerirt sie ziemlich lange mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak, wodurch nach und nach die Beryllerde aufgelöst wird. Die fernere Behandlung ist nun gerade so, wie bei der ersten Methode. Wenn man blofs Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die erste Methode der zweiten vorzuziehen; da hingegen wird diese in manchen Fällen angewandt, wenn beide gemeinschaftlich niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Die Trennung der Beryllerde und der Talkerde kann gerade so geschehen, wie die Trennung der Thonerde von der Talkerde nach der ersten Methode, die ich pag. 164. angegeben habe. Denn die Beryllerde ist, wie die Thonerde, leicht auflöslich in einer Auflösung von caustischem Kali. — Auch die Trennung der Beryllerde von der Kalkerde geschieht gerade so, wie die Trennung der Thonerde von der Kalkerde (pag. 167.); eben so die Trennung der Beryllerde von der Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien.

X. Yttrium.

Die Yttererde kann aus ihren Auflösungen durch caustische Alkalien gefällt werden. Man kann hierzu in den meisten Fällen caustisches Ammoniak anwenden; doch wenn die Yttererde in Salpetersäure, oder vorzüglich, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist, so mufs man sich nur des caustischen Kali's bedienen, weil das Ammoniak in diesen Fällen basische Yttererdesalze niederschlägt. Aber auch selbst auf diese Weise ist es nach Wöhler (Poggendorff's Annalen, T. XIII. pag. 581.) fast unmöglich, die Yttererde ganz vom schwefelsauren Kali zu befreien.

Von der Thonerde und Beryllerde trennt man die Yttererde, wenn man die Auflösung mit einer caustischen Kalilauge erhitzt; es werden dadurch die Thonerde und

die Beryllerde aufgelöst. — Von der Talkerde kann man die Yttererde durch caustisches Ammoniak trennen, nachdem man zu der Auflösung viel Chlorammonium gesetzt hat. Die Trennung der Yttererde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien, geschieht auf eben die Weise, wie die Trennung der Thonerde von diesen Substanzen.

XI. Cerium.

Die Oxyde des Ceriums können aus ihren Auflösungen durch caustisches Ammoniak niedergeschlagen werden; besser aber noch geschieht dies durch caustisches Kali, denn caustisches Ammoniak fällt, nach Berzelius, fast nur basische Salze. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dem Glühen besteht er immer aus Ceroxyd, wenn er auch vor dem Glühen aus Ceroxydul bestand. Wenn nur Oxydul in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so mufs die Menge desselben aus der gefundenen Menge des Oxyds berechnet werden.

Die Ceroxyde werden von der Yttererde, mit welcher sie sehr häufig zusammen vorkommen, nach Berzelius, auf folgende Weise geschieden: Man setzt zu der Auflösung, welche Yttererde und die Oxyde des Ceriums, oder nur eins derselben enthält, sie mag nun sauer oder neutral sein, eine Kruste von krystallisirtem schwefelsauren Kali; dies mufs aber so geschehen, dafs die Kruste über der Oberfläche der Auflösung hervorragt, damit alle Theile der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali gesättigt werden können. Die Ceroxyde sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigenschaft, sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu verbinden; von diesen ist aber das durch Yttererde gebildete auflöslich, das durch Ceroxyd gebildete hingegen unauflöslich in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Der durch

die Ceroxyde entstehende Niederschlag ist pulverig und hat, wenn er Ceroxydul enthält, eine weifse Farbe; enthält er aber Ceroxyd, so ist er citronengelb. Man läfst ihn sich absetzen und filtrirt ihn nach 24 Stunden, wenn die Auflösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist; darauf wäscht man ihn mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali aus. Alsdann wird er in kochend heifsem Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit caustischem Kali, in einem ziemlichen Ueberschusse, niedergeschlagen, und damit warm digerirt; versäumt man diese Vorsicht, so enthält der Niederschlag leicht basische Salze. Wenn das Gefällte ausgesüfst ist, wird es geglüht, wodurch es zimmetbraun wird und sich vollständig in Ceroxyd verwandelt, wenn auch vorher Ceroxydul vorhanden war. Die Flüssigkeit, aus welcher die Ceroxyde geschieden sind, enthält nun schwefelsaure Kali-Yttererde; man fällt aus ihr die Yttererde durch caustisches Kali.

Von der Beryllerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Ceroxyde auf die Weise, wie man die Yttererde von diesen Substanzen trennt.

XII. Zirconium.

Die Zirconerde wird aus ihren Auflösungen durch caustisches Ammoniak, und auch durch caustisches Kali niedergeschlagen, doch fällt ersteres sehr oft nur basische Salze, nicht reine Zirconerde. Der ausgewaschene voluminöse Niederschlag wird nach dem Aussüfsen vorsichtig geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen. — Auch wenn eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt wird, so fällt, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Th. IV., pag. 136.), Zirconerde nieder. Setzt man so viel schwefelsaures Kali in Krystallen hinzu, dafs die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so

wird der gröfste Theil der Zirconerde niedergeschlagen; die vollkommene Ausscheidung derselben geschieht, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Es bildet sich hierbei eine basische schwefelsaure Zirconerde, die Kali enthält; sie ist in reinem Wasser zum Theil auflöslich, und mufs deshalb mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen werden. Das Salz wird hernach mit caustischem Kali gekocht; es bleibt dann das Hydrat der Zirconerde rein zurück. Hierdurch kann die Zirconerde von manchen Substanzen getrennt werden.

Die Zirconerde ist, wie die Ceroxyde, die Yttererde, und vorzüglich die Beryllerde in kohlensauren Alkalien auflöslich; besonders leicht aber löst sie sich, nach Berzelius, in Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali und Natron auf, jedoch wird die bereits gefällte Zirconerde sehr langsam in den Auflösungen derselben gelöst. Wenn man aber eine Auflösung der Zirconerde in die Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali oder Natron tröpfelt, so geschieht dies sehr schnell. Aus der Lösung wird die Zirconerde gefällt, wenn die Flüssigkeit gekocht wird, darauf mit Chlorammonium versetzt und wieder gekocht wird. Ein Theil der Zirconerde ist nämlich in der überschüssigen Kohlensäure aufgelöst, und wird daher durch's Kochen gefällt; der andere Theil ist im einfach kohlensauren Kali aufgelöst, und wird durch das Ammoniak des zersetzten Chlorammoniums gefällt. Auf diese Weise kann die Zirconerde von der Thonerde getrennt werden; von der Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien kann man sie ebenfalls so trennen. Wie man sie indessen von den Ceroxyden, der Yttererde und Beryllerde sehr genau trennen kann, mufs noch ausgemittelt werden; die beste Methode, die man bis jetzt kennt, ist, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Th. III. pag. 208.), folgende: Man versetzt die kochende Auflösung mit schwefelsaurem Kali,

Kali, wodurch der gröfste Theil der Zirconerde als basisches Salz niederfällt. Man setzt dann zur Auflösung, die sauer ist, ein wenig Ammoniak hinzu, aber nicht so viel, dafs die freie Säure übersättigt wird; denn hierdurch würden die Ceroxyde, die Yttererde und die Beryllerde gefällt werden. Man wäscht die gefällte basische schwefelsaure Zirconerde mit reinem Wasser aus, wodurch indessen eine geringe Menge derselben aufgelöst wird. Sie wird darauf mit caustischem Kali so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. — Aus der vom Zirconerdesalze abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die andern Substanzen nach Methoden, die schon erörtert sind.

XIII. Mangan.

Das Manganoxydul kann fast durch dieselben Reagentien niedergeschlagen werden, durch welche man die Talkerde, mit welcher es in seinen chemischen Eigenschaften Aehnlichkeit hat, fällt. Das beste Fällungsmittel des Manganoxyduls ist daher das kohlensaure Kali. Es sind überhaupt auch bei der Fällung des Manganoxyduls durch kohlensaures Kali viele von den Vorsichtsmaafsregeln nothwendig, welche bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde umständlich angegeben sind. Die Fällung mufs kochend geschehen; am besten ist es, die Auflösung des Manganoxyduls, nachdem sie mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Kali versetzt worden ist, bei starker Hitze bis zur Trocknifs abzudampfen. Die trockne Masse wird darauf mit heifsem Wasser übergossen; es bleibt kohlensaures Manganoxydul zurück, welches im Wasser ganz unauflöslich ist, und sich deshalb besser als die kohlensaure Talkerde aussüfsen läfst. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist daher auch nichts von dem kohlensauren Manganoxydul enthalten. Das kohlensaure Manganoxydul wird darauf getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert es seine Kohlen-

säure, und verwandelt sich in braunes Manganoxyd-Oxydul, wozu indessen eine ziemlich starke Glühhitze, die aber nur Rothglühhitze zu sein braucht, nothwendig ist. Aus dem Gewichte des Oxyd-Oxyduls berechnet man nun die Menge des Oxyduls, wenn das Mangan als solches in der untersuchten Substanz vorhanden war.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Manganoxydul durch kohlensaures Kali gefällt werden soll, bedeutende Mengen von Chlorammonium, oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so mufs man eben so verfahren, wie bei der Fällung der Talkerde durch kohlensaures Kali, und sich nicht täuschen in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's.

Das Manganoxydul wird auch durch caustisches Kali, wie die Talkerde, gefällt. Der Niederschlag, der Manganoxydul mit Wasser ist, sieht erst weifs aus, aber auf dem Filtrum, während des Aussüfsens, verändert er sehr bald seine Farbe durch Anziehung von Sauerstoff, und wird von der Oberfläche aus schwarz. Man verwandelt diesen Niederschlag durch sehr starkes Glühen ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul. — Indessen nur in wenigen Fällen bedient man sich des caustischen Kali's zur Fällung des Manganoxyduls; man zieht gewöhnlich das kohlensaure Kali vor.

Das Manganoxydul kann zwar, wenn es allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und die aufser Manganoxydul keine fixe Bestandtheile enthält, als schwefelsaures Salz bestimmt werden; doch geschieht dies nicht so gut, wie bei der Talkerde. Wenn schwefelsaures Manganoxydul beim Zutritt der Luft geglüht wird, so verliert es einen geringen Theil seiner Säure, und daher kömmt es, dafs nach dem Glühen eine sehr kleine Menge des Salzes durch Wasser nicht mehr aufgelöst wird. Indessen ist diese Menge eigentlich nur gering, wenn das schwefelsaure Manganoxydul schwach

geglüht worden ist, und in sehr vielen Fällen kann auf diese Weise das Manganoxydul auf eine wenig umständliche Weise quantitativ bestimmt werden. Das Verfahren ist hierbei übrigens ganz eben so, wie das bei der Talkerde, welches oben, pag. 155., beschrieben ist. Es ist hierbei gut, einen sehr grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure zu vermeiden, da es schwer ist, denselben ohne Verlust des Rückstandes zu verjagen.

Ist in der Flüssigkeit das Mangan als Oxyd enthalten, was nur selten der Fall ist, so kann man dieses durch caustisches Ammoniak niederschlagen. Der erhaltene Niederschlag von Manganoxyd verwandelt sich bei starkem Glühen in Manganoxyd-Oxydul; da aber dazu eine so starke Hitze gehört, dafs sie nicht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorgebracht werden kann, und da man auch durch schwächeres Erhitzen nicht ganz sicher sein kann, dafs das Oxyd Sauerstoff verliere, so ist es besser, das Oxyd vorher in der Flüssigkeit in Oxydul zu verwandeln. Dies geschieht am leichtesten auf die Weise, dafs man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt und sie erwärmt; es wird dann unter Chlorentwickelung das Oxyd in Oxydul verwandelt. Man mufs nicht, statt der Chlorwasserstoffsäure, Zucker, Gummi oder andere organische Substanzen zu der Auflösung setzen, wie dies vorgeschlagen ist; die Verwandlung des Oxyds in Oxydul wird zwar dadurch bewirkt, aber die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Stoffen kann in sehr vielen Fällen nachtheilig wirken, und die Fällung vieler Substanzen durch Alkalien ganz hindern. Am besten würde sich, wenn man auf solche Weise das Oxyd in Oxydul verwandeln wollte, Alkohol dazu eignen.

Hat man Manganoxyd, das in der Natur im reinen Zustande, und in seiner Verbindung mit Wasser vorkommt, oder hat man Mangansuperoxyd und Substanzen, die dasselbe enthalten, zu untersuchen, so ist es am besten, diese, wenn sie keine andere fixe Bestandtheile, als Man-

gan enthalten, so lange zu glühen, bis sie vollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandelt sind. Der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff, wenn keine flüchtige Substanzen, wie z. B. Wasser, in der Verbindung enthalten waren. Wie man das Gewicht des Wassers bestimmt, wird erst weiter unten (beim Wasserstoff) erörtert werden. — Das Manganoxyd-Oxydul ist eine Oxydationsstufe des Mangans, die, nach Arfvedson's Versuchen (*Afhandlingar i Fysik*, T. VI. p. 227.), sich durch Rothglühhitze nicht verändert. Manganoxydul und kohlensaures Manganoxydul können leicht darin verwandelt werden, wenn man sie in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stark glüht, und den Zutritt der atmosphärischen Luft nicht gänzlich verhindert. Manganoxyd und Mangansuperoxyd indessen verwandeln sich erst durch Weifsglühhitze in Manganoxyd-Oxydul. Es ist daher nöthig, sie in einem kleinen gewogenen Platintiegel, den man in einen gröfseren Tiegel gestellt hat, durch Kohlenfeuer zu glühen. — Sind nun in der zu untersuchenden Substanz noch fremde Stoffe, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure mit Hülfe der Wärme aufgelöst; aus dieser Lösung trennt man die fremden Bestandtheile von dem aufgelösten Manganoxydul.

Die Trennung des Manganoxyduls von der Zirconerde, den Ceroxyden, der Yttererde und der Beryllerde kann wohl auf dieselbe Weise geschehen, wie die Trennung dieser Substanzen von der Talkerde geschieht. Das Manganoxydul wird durch caustisches Ammoniak nicht gefällt, wenn die Auflösung sehr viel Chlorammonium enthält. Die andern Substanzen hingegen werden durch dasselbe niedergeschlagen. Hierbei ist noch als Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, den Niederschlag bald zu filtriren, weil in der ammoniakalischen Auflösung das Manganoxydul sich bald höher oxydirt und als Oxyd sich abscheidet.

Auch von der Thonerde kann man das Manganoxydul auf dieselbe Weise trennen. Es pflegt aber immer,

wenn auch viel Chlorammonium in der Flüssigkeit enthalten ist, durch caustisches Ammoniak mit der Thonerde etwas Manganoxydul gefällt zu werden. Man sieht dies daran, dafs die gefällte Thonerde sich bald an der Luft etwas bräunlich färbt, weil die kleine Menge des gefällten Manganoxyduls durch den Zutritt der Luft in Oxyd verwandelt wird. Die gefällte Thonerde mufs daher durch caustisches Kali wieder aufgelöst werden, wobei das Manganoxyd unaufgelöst zurückbleibt; überhaupt mufs man so verfahren, wie man bei der Trennung der Talkerde von der Thonerde durch caustisches Ammoniak zu verfahren pflegt, und wie es oben, pag. 161., angegeben ist. — Man kann auch Thonerde und Manganoxydul unmittelbar durch caustisches Kali trennen, wenn man die Auflösung beider mit einem Uebermaafs von caustischem Kali gelinde kocht. Sind indessen viele ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit, so ist es besser und minder kostspielig, diese durch kohlensaures Kali in der Hitze zu zersetzen. — Durch zweifach kohlensaures Kali hingegen kann das Manganoxydul nicht von der Thonerde getrennt werden, weil das Manganoxydul nur in sehr geringer Menge vom zweifach kohlensauren Kali aufgelöst wird.

Die Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde geschieht auf folgende Weise: Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorammonium versetzt, dafs durch nachher hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Man setzt darauf so viel wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzu, bis alles Manganoxydul als Schwefelmangan gefällt ist. Hierbei ist es selbst nicht nothwendig, dafs das wasserstoffschweflige Schwefelammonium kein freies Ammoniak enthalte. Das Manganoxydul wird als Schwefelmangan mit fleischrother, in gröfserer

Menge, mit mehr in's Rothe spielender Farbe gefällt. Wenn sich Alles vollständig abgesetzt hat, wird es filtrirt; wollte man früher filtriren, ehe der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, so würde die Flüssigkeit zu langsam durch's Papier laufen. Das Schwefelmangan wird darauf nicht mit reinem Wasser ausgesüfst, sondern mit Wasser, zu welchem man wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt hat. Nach dem Aussüfsen verändert das Schwefelmangan auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe; es oxydirt sich und wird auf der Oberfläche braun und endlich schwarz. Es ist hierbei, wegen der schnellen Oxydirung des Schwefelmangans, durchaus nothwendig, hinter einander zu filtriren und auszusüfsen. Wegen der schnellen Oxydirbarkeit des erhaltenen Schwefelmangans ist es unmöglich, aus dem Gewichte desselben die Menge des Manganoxyduls zu berechnen. Man bringt es daher mit dem feuchten Filtrum behutsam in ein Becherglas, und übergiefst es mit Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas. Man erwärmt das Glas sehr gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man die Flüssigkeit, und fällt daraus das Manganoxydul durch kohlensaures Kali. Man kann das Manganoxydul auch in schwefelsaures Manganoxydul auf die Art, wie es oben pag. 178. angegeben ist, verwandeln. — Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der Talkerde. Man macht sie zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte wasserstoffschweflige Schwefelammonium zu zerstören, und digerirt die Flüssigkeit bei gelinder Hitze so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann filtrirt man die Flüssigkeit, aus der sich etwas fein zertheilter Schwefel abgeschieden hat, und bestimmt aus derselben die Talkerde quantitativ. Man fällt sie entweder durch kohlensaures Kali, oder besser, man verwandelt sie in schwefelsaure Talkerde. — Oft auch wer-

den Talkerde und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und auf die Weise getrennt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Eine andere Methode, Manganoxydul von Talkerde zu trennen, hat Stromeyer (Poggendorff's Annalen, T. XI. pag. 169.) angegeben. Man leitet durch die Flüssigkeit, welche beide Substanzen aufgelöst enthält, einen Strom von Chlorgas. Die Auflösung der Substanzen ist gewöhnlich durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden. In der Kälte bildet sich darin durch hineingeleitetes Chlorgas Manganchlorid. Durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali wird aus dieser Auflösung Manganoxyd gefällt, während die Talkerde dadurch nicht niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dieselbe durch Abdampfung bis zur Trocknifs bei starker Hitze erhalten werden. Stromeyer schreibt zur Fällung der Talkerde eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, wozu Ammoniak hinzugesetzt worden ist, vor.

Die Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde kann auf zweierlei Weise geschehen. Ist nur sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Kalkerde zu trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorammonium, so dafs, wenn sie nun mit caustischem Ammoniak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak und erwärmt darauf das Ganze, um die oxalsaure Kalkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, dafs in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen nicht anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Kalkerde getrennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht nur die Verunreinigung der oxalsauren Kalkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es kann sich in der That mit der oxalsauren Kalkerde etwas oxalsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist. In diesem Falle mufs man daher auf eine andere Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorammonium, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorammonium ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak genug eines Ammoniaksalzes entsteht. Man fällt darauf das Manganoxydul als Schwefelmangan durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, filtrirt aber das Schwefelmangan sehr bald, nachdem es sich etwas gesetzt hat, und bedeckt sorgfältig den Trichter und das Glas mit Glasplatten, um so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, damit das Schwefelmangan nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Am besten ist es, die Flüssigkeit in einer Flasche, die mit einem Korke verschlossen werden kann, mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium zu versetzen, damit man nachher das Schwefelmangan sich gut absetzen lassen kann, ohne dafs ein Zutritt von atmosphärischer Luft statt findet. Wenn nun das Schwefelmangan mit Wasser, zu dem man etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt hat, hinter einander ausgesüfst worden ist, wird es mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Zu der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit setzt man so lange Chlorwasserstoffsäure, bis sie sauer geworden ist, um das überschüssig hinzugesetzte wasserstoffschweflige Schwefelammonium zu zerstören, und erwärmt sie so lange gelinde, bis sie nicht mehr nach Schwe-

felwasserstoffgas riecht; es scheiden sich dadurch immer Spuren von Schwefel aus, die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden. Darauf übersättigt man die Auflösung etwas mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde.

Sollen Thonerde, Talkerde und Kalkerde von Manganoxydul getrennt werden, so ist der Gang der Untersuchung verschieden, je nachdem die Menge des Manganoxyduls geringer oder bedeutender ist. Im erstern Falle wird die Flüssigkeit mit Chlorammonium versetzt, was nicht nothwendig ist, wenn sie freie Säure hat; darauf wird mit caustischem Ammoniak die Thonerde niedergeschlagen, mit welcher zugleich immer Spuren von Talkerde und Manganoxydul niederfallen. Während des Filtrirens wird die Thonerde so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Thonerde wird dann, um von ihr die Spuren von Manganoxydul und Talkerde zu trennen, mit caustischem Kali auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben ist; die kleinen Mengen von Manganoxydul und Talkerde werden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit der Flüssigkeit vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist. Man trennt darauf das Manganoxydul von der Talkerde auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Ist hingegen die Menge des Manganoxyduls gröfser, so wird, nachdem die Thonerde mit Spuren von Talkerde und Manganoxydul durch caustisches Ammoniak gefällt worden ist, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium Schwefelmangan gefällt. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefel-

wasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man sie, übersättigt sie mit Ammoniak und fällt aus ihr durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Man kann die Auflösung des Schwefelmangans, die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Spuren von Manganoxydul und Talkerde, die mit der Thonerde zugleich gefällt, und von ihr durch caustisches Kali getrennt worden sind, und die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit mit einander vermischen, und hieraus, die Talkerde von dem Manganoxydul trennen. Besser ist es indessen, aus der Auflösung des Schwefelmangans das Manganoxydul, und aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde allein zu fällen, und dann die Spuren von Talkerde und Manganoxydul, die mit der Thonerde gefällt worden sind, ebenfalls allein zu analysiren und quantitativ zu bestimmen.

Von der Strontianerde kann man das Manganoxydul auf folgende Weise trennen: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorammonium, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht; ist die Auflösung sauer, so braucht man nicht Chlorammonium, sondern nur Ammoniak hinzuzusetzen. Darauf fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben mufs man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden, damit keine kohlensaure Strontianerde sich bilde. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sauer, filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel und scheidet aus ihr die Strontianerde. Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsäure gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist.

Von der Baryterde trennt man das Manganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Talkerde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, nach Turner's Versuchen (Poggendorff's Annal., Th. XIV. pag. 218.), fast in allen Manganerzen enthalten.

Die Trennung des Manganoxyduls von den feuer-

beständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es oben angegeben worden ist.

XIV. Eisen.

Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag nun in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches Eisen, oder als Oxydul, Oxyd, oder Oxyd-Oxydul enthalten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbindung regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so wird sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so geschieht die vollständige Oxydation dann nicht eher, als bis die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt worden ist. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf, und nun kann man überzeugt sein, dafs alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden ist. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederzuschlagen, so geschieht dies durch caustisches Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch ganz vollständig gefällt, der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und

schwindet schon beim Aussüfsen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indessen schwindet er aufserordentlich und bildet eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag gleich dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er oft decrepitirt, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein mufs. Das Oxyd verliert durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzug keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde geglüht werden, ohne dafs dadurch etwas reducirt wird, wenn der gehörige Luftstrom angebracht ist. — Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Metalles, des Oxyduls, oder des Oxyd-Oxyduls, wenn es als solches in der analysirten Substanz enthalten gewesen ist.

Das Eisenoxyd kann auch durch caustisches Kali vollständig gefällt werden; doch ist es dann schwer auszusüfsen, und enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei der Analyse einen geringen Ueberschufs an Eisenoxyd erhalten kann. Ist daher Eisenoxyd durch caustisches Kali niedergeschlagen worden, so mufs man es noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und von Neuem durch caustisches Ammoniak fällen. Auch vom kohlensauren Kali und Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält sie Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach kohlensaure Alkali etwas Eisenoxyd aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd als Schwefeleisen nieder, um es dadurch von andern Substanzen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschusse hinzugesetzt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht,

dessen Entstehung indessen nicht nachtheilig ist. Nun setzt man wasserstoffschwefliges Schwefelammonium so lange hinzu, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat, das als ein voluminöser schwarzer Niederschlag sich sehr langsam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit nur gelblich vom überschüssig hinzugesetzten wasserstoffschwefligen Schwefelammonium ist, filtrirt man das Schwefeleisen hinter einander und süfst es mit Wasser aus, zu dem wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzugesetzt worden ist. Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Diese Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit suspendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie dann, so läuft sie grün gefärbt durch's Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit auf der Kapelle gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt. — Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine röthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Weil es sich so schnell oxydirt, so kann man aus seinem Gewichte nicht die Menge des Eisenoxyds berechnen, sondern mufs es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan. Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflöst; man erwärmt Alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit, süfst das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure und erwärmt sie. Das Eisen war als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten; es wird

durch die Salpetersäure in Oxyd verwandelt, und durch Ammoniak gefällt. — Man mufs das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht gleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens gleich in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf manche Arten Papier erzeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welche die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak zum Theil verhindert werden könnte. — Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flüssigkeit sei. Eisenoxyd wird mit denselben Erscheinungen vom wasserstoffschwefligen Schwefelammonium gefällt, wie Eisenoxyd. Wenn man das erhaltene Schwefeleisen stark glüht, und den Zutritt der Luft nicht ganz hemmt, so kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwandelt werden. Hierzu gehört indessen eine Hitze, die durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht hervorgebracht werden kann. Es ist dies indessen leicht zu bewirken, wenn man das Schwefeleisen mit dem Filtrum in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel legt, und diesen dann in der Muffel eines kleinen Probierofens glüht.

Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht auf folgende Weise: Sind beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so setzt man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls im Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr grofs ist, Chlorammonium zu der Auflösung, und fängt dann an, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalischen Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schwer, und besonders unangenehm, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkt ziemlich nahe ist, mufs man mit dem Zusetzen des Am-

moniaks behutsam sein; man bedient sich dann nur eines sehr mit Wasser verdünnten Ammoniaks, und setzt dieses so lange tropfenweise zu der Flüssigkeit, bis eine Quantität Eisenoxyd fällt und beim Umrühren nicht wieder aufgelöst wird. Darauf läfst man die Flüssigkeit an einem sehr wenig erwärmten Orte stehen, wodurch die kleine Quantität des gefällten Eisenoxyds wieder aufgelöst wird. Man setzt nun wieder eine sehr geringe Menge des verdünnten Ammoniaks hinzu, erwärmt die Flüssigkeit, und fährt damit so lange fort, bis eine kleine Menge Eisenoxyd unaufgelöst bleibt, und sich durch längeres Stehen an einem wenig erwärmten Orte nicht wieder auflöst. Die über der kleinen Menge Eisenoxyd befindliche Flüssigkeit mufs indessen eine rothe Farbe haben und die gröfste Menge des Eisenoxyds noch aufgelöst enthalten. Hat man durch einen gröfseren Zusatz von Ammoniak alles Eisenoxyd niedergeschlagen, so setzt man wieder mit vielem Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure tropfenweise hinzu, um die gröfste Menge des Eisenoxyds wieder aufzulösen. Darauf setzt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren Salzes hinzu, wodurch ein starker, zimmetbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd entsteht, der weit voluminöser ist, als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Alle diese Vorsichtsmaafsregeln sind nothwendig, um keine Spur des Mangans mitzufällen. Wenn vor dem Zusatz des bernsteinsauren Alkali's etwas Eisenoxyd gefällt, der gröfste Theil desselben aber noch aufgelöst ist, so kann man sicher sein, dafs keine Spur von Manganoxydul mit dem Eisenoxyde niedergeschlagen ist. Hat man die Flüssigkeit durch Ammoniak vorher gesättigt, so ist man nicht sicher, dafs sie wirklich ganz neutral ist; und wenn dies nicht der Fall ist, so können nachher Spuren von bernsteinsaurem Eisenoxyd aufgelöst bleiben. — Wenn aus der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes das Eisenoxyd als bernsteinsaures gefällt werden soll, so kann na-

türlich das neutrale bernsteinsaure Alkali gleich zu der Eisenoxydauflösung gesetzt werden. Man filtrirt nach dem vollständigen Erkalten das bernsteinsaure Eisenoxyd und süfst es durch kaltes Wasser aus; denn warmes Wasser zersetzt es und löst saures bernsteinsaures Eisenoxyd auf. Man kann sich zu dieser Fällung des krystallisirten bernsteinsauren Natrons bedienen, das man immer neutral erhalten kann; gewöhnlich wendet man indessen neutrales bernsteinsaures Ammoniak an, und auch in sehr vielen Fällen darf man nur dieses anwenden. Des krystallisirten bernsteinsauren Ammoniaks mufs man sich aber nicht bedienen, weil dies sauer ist; man mufs hierzu verdünntes Ammoniak mit Bernsteinsäure sättigen. — Wenn das bernsteinsaure Eisenoxyd ausgesüfst und getrocknet worden ist, wird es geglüht. Beim Glühen im Platintiegel mufs man sorgfältig durch einen an den Tiegel gelegten kalten Körper einen Luftstrom unterhalten, damit durch die Kohle der Bernsteinsäure nicht etwas Eisenoxyd reducirt werde. Bei kleinen Mengen von bernsteinsaurem Eisenoxyde ist es leicht zu verhindern, dafs während des Glühens keine Spur von Eisenoxyd reducirt werde; bei grofsen Quantitäten ist es aber schwerer. Man kann indessen nach dem Aussüfsen des bernsteinsauren Eisenoxyds, nach Berzelius, den gröfsten Theil der Bernsteinsäure aus ihm dadurch entfernen, dafs man es auf dem Filtrum mit verdünntem caustischen Ammoniak übergiefst; dieses zieht Bernsteinsäure aus, wodurch das Volumen des Niederschlags geringer, und die Farbe desselben dunkler wird. — Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Manganoxydul. Man fällt es entweder durch kohlensaures Kali als kohlensaures Manganoxydul, oder man verwandelt es in schwefelsaures Manganoxydul. Im letztern Fall mufs natürlich das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak, und nicht durch bernsteinsaures Natron gefällt worden sein.

Diese

Diese Methode, Eisenoxyd von Manganoxydul zu trennen, hat keine Schwierigkeiten, wenn die Menge des Eisenoxyds sehr bedeutend ist. Bei geringeren Quantitäten desselben tritt der Umstand ein, dafs es sehr schwer ist, die Flüssigkeit mit Ammoniak so zu neutralisiren, dafs der gröfste Theil des Eisenoxyds noch aufgelöst bleibt, und nur ein geringer Theil desselben niedergeschlagen wird; denn ein Tropfen vom hinzugesetzten sehr verdünnten Ammoniak kann die ganze geringe Menge des Eisenoxyds fällen. Die Schwierigkeiten wachsen noch bedeutend, wenn zugleich die Menge des Manganoxyduls sehr bedeutend ist; denn dann kann in der neutralisirten Flüssigkeit sich sehr leicht durch Oxydation an der Luft Manganoxyd bilden und sich mit dem Eisenoxyd niederschlagen. Ist daher nur eine Spur von Eisenoxyd von einer sehr bedeutenden Menge von Manganoxydul zu trennen, so verfährt man am besten so: Man setzt zu der Auflösung sehr viel Chlorammonium, und fällt darauf durch caustisches Ammoniak das Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man vermeidet einen Ueberschufs an Ammoniak, und filtrirt das gefällte Eisenoxyd so schnell wie möglich, um einer Oxydirung des Manganoxyduls zuvorzukommen. Sollte man befürchten, dafs das auf diese Weise gefällte Eisenoxyd noch manganhaltig sei, so braucht man es nur in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und es aus dieser Auflösung dann als bernsteinsaures Eisenoxyd zu fällen, was sehr leicht geschehen kann.

Statt der bernsteinsauren Alkalien kann man sich, nach Hisinger (*Afhandliger i Fysik, T. III. pag.* 152.), eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das Eisenoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat dabei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie bei der Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds. Früher, als die Benzoësäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure war,

hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Eisenoxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise beider Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der Niederschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch voluminöser, als der des bernsteinsauren, und da die Benzoësäure bedeutend mehr Kohlenstoff enthält, als die Bernsteinsäure, so mufs man beim Glühen des benzoësauren Eisenoxyds noch mehr befürchten, dafs etwas Oxyd reducirt werde. Man kann jedoch auf dieselbe Weise durch caustisches Ammoniak dem benzoësauren Eisenoxyd den gröfsten Theil der Benzoësäure, wie dem bernsteinsauren Eisenoxyd, den gröfsten Theil der Bernsteinsäure entziehen.

Von der Zirconerde trennt man das Eisenoxyd auf folgende Weise: Zu der verdünnten Auflösung beider setzt man eine Auflösung von Weinsteinsäure. Diese hat die Eigenschaft, dafs sie in sehr vielen Auflösungen von Metalloxyden und Erdarten die Fällbarkeit derselben durch Alkalien verhindert; hierzu gehört das Eisenoxyd sowohl wie die Zirconerde. Hat man daher zu der Auflösung beider eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht durch im Ueberschufs hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag. Man setzt darauf so lange wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Das Eisenoxyd wird hierdurch als Schwefeleisen gefällt, die Zirconerde indessen wird nicht verändert. Wenn der Niederschlag sich vollständig gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit nur gelblich gefärbt ist, filtrirt man ihn hinter einander; bleibt hingegen die Flüssigkeit grünlich, so digerirt man vorher das Ganze bei sehr gelinder Hitze so lange, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist. Man süfst das Schwefeleisen sehr bald vollständig mit Wasser aus, das mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium vermischt ist, und verwandelt es in Eisenoxyd auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist. Die vom Schwe-

feleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel so lange beim Zutritt der Luft geglüht, bis sie weifs geworden ist. Dies ist indessen etwas schwer zu bewirken, wenn die Menge der trocknen Masse ziemlich bedeutend ist, weil die Kohle der Weinsteinsäure schwer vollständig verbrennt. Das Verbrennen derselben geschieht indessen sehr leicht, wenn man die trockne Masse in eine kleine tarirte Platinschale legt, und diese in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens setzt. Man wägt darauf die erhaltene Zirconerde. Ist die Weinsteinsäure mit fixen Bestandtheilen verunreinigt, enthält sie z. B. Kalkerde, so findet sich die ganze Menge derselben, nach dem Versuche, bei der Zirconerde.

Von den Ceroxyden trennt man das Eisenoxyd auf dieselbe Weise, wie man die Yttererde von demselben trennt.

Von der Yttererde kann das Eisenoxyd auf dieselbe Weise getrennt werden, wie die Zirconerde von demselben geschieden wird. Man hat indessen gewöhnlich die Yttererde von dem Eisenoxyd auf die Weise geschieden, dafs man die Auflösung beider mit Ammoniak sättigte, darauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak fällte, und aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit die Yttererde durch mehr hinzugefügtes Ammoniak niederschlug.

Von der Beryllerde und Thonerde trennt man das Eisenoxyd durch caustisches Kali. Die Auflösung wird bis zu einem etwas geringen Volumen abgedampft, dann in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, mit einer Auflösung von caustischem Kali vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von caustischem Kali wird die Thonerde und Beryllerde aufgelöst. In dem Grade, wie diese beiden sich auflösen, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkel-

brauner. Man filtrirt nun, süfst das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde oder Beryllerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde, die Beryllerde durch caustisches Ammoniak fällt. Sind beide Erdarten zugleich darin enthalten, so trennt man sie auf die Weise, wie es pag. 172. angegeben worden ist. Das Eisenoxyd wird, bei einer genauen Analyse, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch caustisches Ammoniak gefällt. — Diese Methode hat nur das Unangenehme, dafs ein nicht sehr Geübter nicht wissen kann, ob die gehörige Menge des caustischen Kali's zu der Flüssigkeit gesetzt ist, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde oder Beryllerde enthalten ist, denn die dunkelbraune Farbe des unaufgelösten Eisenoxyds kann täuschen. Erst wenn man die im caustischen Kali aufgelöste Thonerde oder Beryllerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich dadurch überzeugen, dafs eine hinreichende Menge des caustischen Kali's angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde oder Beryllerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen.

Die Talkerde wird vom Eisenoxyd beinahe auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von demselben geschieden. Man setzt zu der Auflösung der Talkerde und des Eisenoxyds zuerst Chlorammonium, und fügt darauf caustisches Ammoniak im Uebermaafs hinzu. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Durch das Ammoniak fällt mit dem Eisenoxyd immer eine kleine Menge von Talkerde, selbst wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorammoniums bedeutend gewesen ist. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak genau gesättigt, und dann mit

einem neutralen bernsteinsauren alkalischen Salze mit den Vorsichtsmaafsregeln gefällt, die oben pag. 191. umständlich angegeben sind. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirte Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Talkerde enthält, wird zu der gemischt, die vom Eisenoxydniederschlage, der durch's Ammoniak entstanden war, abfiltrirt wurde, und welche die gröfste Menge der Talkerde enthält. Aus der Flüssigkeit, welche nun die ganze Menge der Talkerde enthält, schlägt man dieselbe nieder.

Von der Kalkerde und Strontianerde trennt man das Eisenoxyd durch caustisches Ammoniak, welches die beiden Erden nicht niederschlägt; diese werden alsdann vom gefällten Eisenoxyd abfiltrirt und aus der Flüssigkeit geschieden. Hierbei ist die Vorsicht zu beobachten, dafs der Niederschlag des Eisenoxyds sehr bald filtrirt und ausgesüfst, und während des Filtrirens so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden mufs, weil er sonst leicht kohlensaure Kalkerde oder Strontianerde enthalten kann.

Von der Baryterde wird das Eisenoxyd durch Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch caustisches Ammoniak gefällt.

Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Eisenoxyd durch caustisches Ammoniak. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, die durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der trocknen Masse erhalten werden.

Wenn Eisenoxyd von mehreren der Substanzen, von denen im Vorhergehenden schon geredet worden ist, zu trennen ist, so kann der Gang der Untersuchung aus dem, was früher darüber gesagt worden ist, abgeleitet werden. Ist z. B. Eisenoxyd zu trennen von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und von einem feuerbeständigen Alkali, so verfährt man folgendermaafsen: Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge

Chlorammonium, was jedoch nicht nothwendig ist, wenn die Auflösung sehr sauer ist, und übersättigt sie dann mit caustischem Ammoniak; der entstehende Niederschlag wird schnell, und so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt. Aus der filtrirten Auflösung wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durch das caustische Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde, so wie kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul, gefällt worden. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei man einen Ueberschufs derselben vermeiden mufs, und mit caustischem Kali gekocht. Es löst sich dadurch die Thonerde auf, die aus der filtrirten alkalischen Auflösung auf die Weise niedergeschlagen wird, wie es oben pag. 166. angeführt ist. Das caustische Kali hat das Eisenoxyd und die kleinen Mengen von Talkerde und Manganoxydul unaufgelöst zurückgelassen. Man löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie mit Ammoniak und fällt durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit der vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist. Man schlägt daraus durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium das Manganoxydul als Schwefelmangan nieder, macht die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte wasserstoffschwefelige Schwefelammonium zu zerstören, erwärmt die Flüssigkeit, filtrirt sie, dampft sie bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse; man behandelt sie hierauf mit Schwefelsäure und dampft sie zur Trocknifs ab. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse wird mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um das zweifach schwefelsaure Alkali in neutrales zu verwandeln, und nach dem Glühen gewogen. Man bestimmt nun das Gewicht der schwefelsauren Talkerde und des schwefelsauren Alkali's, und trennt sie auf die Weise, wie es oben pag. 161. angege-

ben worden ist. — Der Gang dieser Analyse erleidet eine Veränderung, wenn die Menge des Manganoxyduls sehr bedeutend ist. Dann wird die gröfste Menge desselben durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium niedergeschlagen, ehe man die Kalkerde durch Oxalsäure fällt, wie dies pag. 184. erörtert worden ist.

Mit sehr vielen Schwierigkeiten ist die Trennung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul verbunden. Die Schwierigkeiten vermehren sich bedeutend, wenn viele andere Bestandtheile zugleich mit ihnen vereinigt sind, und können, wenn die Substanz von Säuren nicht aufgelöst wird, gar nicht überwunden werden. — Hat man Verbindungen zu untersuchen, die blofs aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säuren auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein und die Arten des Eisen-Hammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eisen an freier Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf; zu der Auflösung setzt man Salpetersäure, und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und fällt aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit das in ihr enthaltene Eisenoxydul sich in Oxyd hat verwandeln können. Da aber, wenn Eisenoxydul sich in Eisenoxyd verwandelt, sich die Sauerstoffmenge des ersteren um die Hälfte seiner Menge vermehrt, so ist klar, dafs die Sauerstoffmenge des in der Substanz befindlichen Eisenoxyduls doppelt so viel betragen mufs, als der Ueberschufs an Gewicht ausmacht, den die Substanz erhalten hat, als sie vollständig in Eisenoxyd verwandelt wurde. Aus der Sauerstoffmenge des in der Substanz befindlichen Eisenoxyduls berechnet man leicht die Menge des Eisenoxyduls. Hat man diese gefunden,

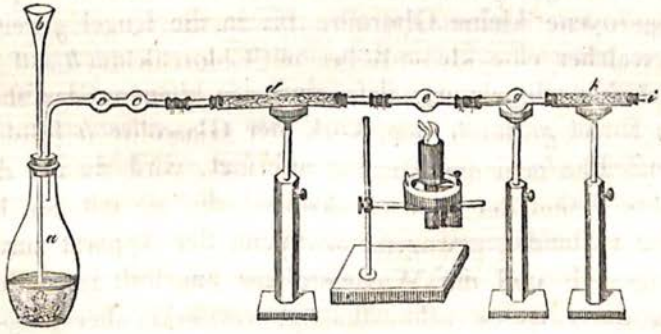
so ergiebt sich die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsunterschied zwischen der Menge der genommenen Substanz und der des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

Man wird leicht sehen, dafs bei dieser Analyse die gröfste Genauigkeit beobachtet werden mufs. In den Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul ist gewöhnlich die Menge des erstern sehr bedeutend im Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschufs des Gewichts, den man erhält, wenn man die Substanz vollständig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, und wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein sehr kleiner Fehler statt gefunden hat, so wird der Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr grofs.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine Mengen von Bestandtheilen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, wie das fast immer, sowohl bei den Magneteisensteinen, als auch bei den verschiedenen Arten des Eisen-Hammerschlags, der Fall ist, so filtrirt man die Auflösung von dem unlöslichen Rückstande ab, bestimmt dessen Gewicht, und zieht dies von dem der zu untersuchenden Substanz ab.

Man kann die Menge des Sauerstoffs, welche in einer Verbindung, die nur aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht, auf eine andere Weise finden. Man verwandelt nämlich die Oxyde des Eisens dadurch, dafs man einen Strom von trocknem Wasserstoffgas darüber leitet, während sie erhitzt werden, in metallisches Eisen. Man bestimmt dabei die Menge des Wassers, welches aus dem Sauerstoff der Oxyde des Eisens und dem Wasserstoffgase gebildet wird. Der Versuch wird auf folgende Weise angestellt: Man entwickelt das Wasserstoffgas in einer Flasche *a*, welche durch einen Kork geschlossen wird, in welchem zwei Löcher gebohrt sind. Durch das eine Loch geht ein Trichter *b* mit einem langen Halse; durch das andere Loch geht ein rechtwinklicht gebogenes Gas-

entbindungsrohr, worin zwei Kugeln *c c* geblasen sind. In die Flasche *a* legt man zerschlagene Stücke von Zink, und füllt sie darauf mit Wasser bis zu dem dritten Theile ihres Inhalts, so dafs die Glasröhre des Trichters *b* unter der Oberfläche des Wassers steht. Durch diesen giefst man nach und nach Schwefelsäure in die Flasche, und entwickelt so einen langsamen Strom von Wasserstoffgas, der durch die Gasentbindungsröhre fortgeht. Ein grofser Theil des Wasserdampfes, der mit dem Wasserstoffgase gemengt ist, sammelt sich in den Kugeln *c c*; der Wasserdampf indessen, der sich in diesen Kugeln nicht verdichtet, wird dem Wasserstoffgase dadurch vollständig entzogen, dafs man dieses durch eine Glasröhre *d* streichen läfst, die mit Chlorcalcium angefüllt und mit der Gasentbindungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist die Röhre mit Chlorcalcium ebenfalls durch eine Cautschuckröhre mit einer Glasröhre verbunden, in deren Mitte eine Kugel *e* geblasen ist. Es ist nöthig, dafs die Kugel *e* von ziemlich



starkem Glase ist, damit sie nicht durch die Einwirkung der Hitze leide und anfange zu schmelzen. Es ist daher besser, an eine kleine Glaskugel von starkem Glase zu beiden Seiten kleine Glasröhren anzulöthen, als eine Glasröhre in der Mitte zu einer Kugel auszublasen. Die

kleine Glasröhre an der Kugel, die der Glasröhre *d* mit Chlorcalcium am entferntesten ist, wird in eine Spitze ausgezogen. Man wägt zuerst die leere Kugel *e* mit den beiden kleinen angelötheten Glasröhren genau, dann bringt man in die Kugel so viel von der zu untersuchenden Substanz, wie man untersuchen will, und sieht darauf, dafs Alles in die Kugel *e* komme. Die auf beiden Seiten befindlichen kleinen Glasröhren reinigt man mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, wenn etwas von der Substanz in ihnen liegt. Darauf wägt man die Kugel wieder, und findet nun durch den Gewichtsüberschufs die Menge der zu untersuchenden Substanz. Es ist in den meisten Fällen gut, sie im gepulverten Zustande anzuwenden, theils um sie dann leichter durch das Wasserstoffgas zersetzen zu können, vorzüglich aber, um einen Verlust zu vermeiden, wenn die Substanz bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitirt, was sehr häufig bei den in der Natur vorkommenden Mineralien der Fall ist. Mit der Kugel *e* ist durch ein Cautschuckrohr eine ähnliche zweite Kugel *g* so verbunden, dafs die in eine Spitze ausgezogene kleine Glasröhre bis in die Kugel *g* reicht, an welcher eine kleine Röhre mit Chlorcalcium *h* auf die Weise angebracht ist, dafs eine der kleinen Glasröhren der Kugel *g* durch den Kork der Glasröhre *h* luftdicht geht. Ehe man die Kugel *g* anbringt, wird sie mit dem Rohre *h* und der Cautschuckröhre, die sie mit der Kugel *e* verbindet, gewogen. — Wenn der Apparat zusammengestellt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel *e* sehr allmälig, verstärkt aber langsam die Hitze bis zum Glühen der Kugel. Das Erhitzen geschieht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die Oxyde des Eisens werden dadurch vollständig zu metallischem Eisen reducirt. Das sich bildende Wasser tritt durch die Spitze in die Kugel *g*, in welcher sich der gröfste Theil desselben verdichtet; ein anderer kleiner Theil desselben, der als Wasserdampf fortgeht, wird durch

das Chlorcalcium der Röhre *h* verdichtet, so dafs durch die Spitze *i* nur das überflüssige trockne Wasserstoffgas fortgeht. Wenn sich kein Wasser mehr bildet, was man sehr leicht daran sehen kann, dafs sich keine neue Tropfen bei der Spitze in *g* mehr bilden, so vermindert man die Hitze allmälig und läfst das Ganze erkalten. Während des Erkaltens mufs noch immer langsam das Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Nach dem vollständigen Erkalten bestimmt man durch's Gewicht die Menge des in *e* gebildeten Eisens, und die Menge des erhaltenen Wassers, wovon die gröfste Menge sich in *g* befindet und nur ein kleiner Theil durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *e* und *g* mit der Röhre *h* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *g* endigt; deshalb schneidet man durch eine scharfe Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *e* ab, und wägt die Kugel *g* mit der Röhre *h* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *e* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *e* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *e* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *g* und der Röhre *h* nach dem Versuche, wenn das Gewicht der getrockneten Glasröhre davon abgezogen ist, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthaltene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch wenigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen mufs, den die Substanz in *e* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Man könnte bei diesem Versuche blofs die Menge des reducirten Eisens in der Kugel *e* allein bestimmen,

und in der That würde der ganze Apparat einfacher sein, wenn man das gebildete Wasser nicht auch wägen wollte. Aber da das Resultat dieses Versuches sehr genau sein mufs, wenn man Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine sehr gute Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat. Man könnte ferner die Kugel *g* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers sehr ungenau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; denn bei gröfseren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden, und beinahe bis zur Spitze *i* fliefsen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. In vielen Fällen ist es auch wichtig, die Natur des sich bildenden Wassers zu untersuchen. Man mufs wenigstens immer zusehen, ob es Lackmuspapier unverändert läfst; denn oft kann es dasselbe röthen oder bläuen, wodurch man sieht, dafs das zur Analyse angewandte Eisenoxyd nicht ganz rein von fremdartigen Beimischungen gewesen ist. — Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *e* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so wird wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen kann dann die Eigenschaft haben, sich pyrophorisch zu entzünden, wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kömmt. Man mufs ferner auch die Vorsicht nicht unterlassen, das Wasserstoffgas nur sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *g* und *h* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas ent-

hält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt, und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt indessen Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxyds, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit andern Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es, dafs die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Um die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, wendet man folgende Methode an: Eine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, dafs man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne dafs diese Röhre die zu untersuchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, dafs das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, so nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, giefst schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe und verschliefst sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase. Ist die Auflösung der Substanz

vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff wie möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs mufs kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschliefst unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ist das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul. — Hat sich Schwefel ausgeschieden, so gieſst man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüſst. Während des Filtrirens mufs der Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoffe kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet und darauf gewogen. Man mufs ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht lösten, so finden sich diese nach der Verbrennung des Schwefels. Man bestimmt ihr Gewicht, und zieht es von dem des Schwefels ab. Durch das Gewicht des Schwefels findet man leicht die Menge des Sauerstoffs, die sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser verbunden hat. Dieser Sauerstoff war mit dem Eisen zu Eisenoxyd verbunden, das jetzt in Eisenoxydul verwandelt worden ist. Verdreifacht man diese Menge des Sauerstoffs, so hat man die ganze

Menge von dem Sauerstoff, der mit Eisen zu Eisenoxyd verbunden war, dessen Menge dann leicht zu berechnen ist. — Hierbei ist es nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Bei Oeffnung der Flasche mufs die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu grofs gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Die Methode, um die Menge des Eisenoxyduls in der Substanz zu bestimmen, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie bei der so eben beschriebenen Methode, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man sie vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so grofs zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds bestimmen will. Ist die Auflösung erfolgt, so gielst man in die Flasche schnell eine Auflösung von Natrium- oder Kaliumgoldchlorid, und verschliefst sie. Durch das in der Auflösung befindliche Eisenoxydul wird Gold reducirt, indem sich das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Reducirt sich kein Gold, so ist in der Substanz kein Eisenoxydul vorhanden. Man überzeugt sich noch leichter davon, wenn man zu einer andern Auflösung der Substanz eine Auflösung von Kaliumeisencyanid setzt, durch welche man die kleinsten Spuren von Eisenoxydul in einer Flüssigkeit, welche eine grofse Menge von Eisenoxyd enthält, durch Bildung eines blauen Niederschlages, entdeckt. — Hat sich nun Gold metallisch ausgeschieden, so wird es nach einiger Zeit filtrirt; man süfst es gut aus, glüht es schwach und bestimmt das Gewicht desselben. Hieraus findet man leicht die Menge des Sauerstoffs, die nothwendig war, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln; sie ist der dritte Theil von der Menge des Sauerstoffs im Eisenoxyde, das durch Oxydirung des Eisenoxyduls entstanden ist. Ver-

doppelt man diese Sauerstoffmenge, so hat man die Sauerstoffmenge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls, woraus man leicht die Menge desselben berechnen kann. — Es ist hierbei nöthig, bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden, weil durch sie vor dem Zusatz der Goldauflösung Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden könnte. — Statt einer Auflösung von Kalium- oder Natriumgoldchlorid kann man nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Goldchlorid anwenden. Selbst wenn diese mit grofser Sorgfalt bereitet ist, so reducirt sich aus ihr durch zufällige Umstände leichter Gold, als aus einer Auflösung von krystallisirtem Kalium- oder Natriumgoldchlorid; man erhält deshalb unzuverlässigere Resultate, wenn man statt ihrer Goldchloridauflösung anwendet. — Enthält die Substanz geringe fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, so löst man das reducirte Gold in Königswasser auf, wodurch diese zurückbleiben. Man filtrirt sie, süfst sie aus, glüht sie und bestimmt ihr Gewicht; dies zieht man von dem des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, läfst sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methode, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden kann; denn es versteht sich, dafs letztere nicht anwendbar ist, wenn in der zu untersuchenden Substanz Bestandtheile enthalten sind, die durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können.

Es ist schon angeführt worden, dafs diese Methoden keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen,

son-

sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewifsheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Substanz sich befinde. Man bestimmt in diesem Falle die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Man nimmt gewöhnlich an, dafs wenn man keinen Ueberschufs bei der Analyse erhält, das Eisen als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und dafs ein Ueberschufs auf Eisenoxydul deute. Wenn die Analyse mit Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist dies zwar richtig, wenn dabei das Eisen der Hauptbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz ist. Ist dies aber nicht der Fall, so mufs man die Hoffnung aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Selbst wenn die andern in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Reduction nicht anwenden, um die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, da gewöhnlich in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde nicht durch Wasserstoffgas reducirt werden können. — Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schliefsen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man gewöhnlich an, dafs eine grüne und schwarze Farbe durch Eisenoxydul entstehe, eine rothe, gelbe oder weifse Farbe hingegen auf Eisenoxyd schliefsen lasse. Eine grüne oder schwarze Farbe deutet, besonders wenn die Substanz dabei stark auf die Magnetnadel wirkt, zwar auf die Gegenwart des Eisenoxyduls, es kann aber zugleich dann noch eine grofse Menge von Eisenoxyd zugegen sein.

XV. Zink.

Wenn Zinkoxyd allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher es quantitativ geschieden werden soll, so kann es nicht so gut wie die Talkerde als schwefelsaures

Salz bestimmt werden. Das schwefelsaure Zinkoxyd verliert beim Glühen einen Theil seiner Säure, weshalb eine kleine Menge des Salzes nachher durch Wasser nicht mehr gelöst wird.

Das gewöhnliche Fällungsmittel des Zinkoxyds ist die Auflösung des kohlensauren Kali's. Sind in der Auflösung des Zinkoxyds keine ammoniakalische Salze enthalten, so setzt man zu derselben einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali, und bringt sie zum Kochen; das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd wird dann filtrirt und ausgesüfst. Sind hingegen in der Auflösung ammoniakalische Salze, so müssen diese erst durch das kohlensaure Kali beim Erwärmen zerstört werden. Man thut dann am besten, die Auflösung, wenn man eine solche Menge von kohlensaurem Kali hinzugefügt hat, dafs dadurch die ammoniakalischen Salze zersetzt werden können, bis zur Trocknifs abzudampfen. Die trockne Masse übergiefst man mit heifsem Wasser, bringt dasselbe zum Kochen und filtrirt alsdann das kohlensaure Zinkoxyd. Man mufs hierbei sich nicht in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's täuschen, und dieselben Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die bei der Fällung der Talkerde durch kohlensaures Kali aus einer Auflösung, die ammoniakalische Salze enthält, beobachtet werden müssen, und die pag. 158. angegeben worden sind. Würde man eine zinkoxydhaltige Flüssigkeit, zu der man einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali gesetzt hat, sehr langsam bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs abdampfen, die trockne Masse mit kaltem Wasser übergiefsen, und dann das kohlensaure Zinkoxyd abfiltriren, so würde die abfiltrirte Flüssigkeit noch viel Zinkoxyd aufgelöst enthalten, was aber nicht der Fall ist, wenn man bei starker Hitze die Flüssigkeit abdampft und die trockne Masse ferner so behandelt, wie es vorher angegeben ist.

Bei der Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Kali mufs man nie versäumen, die vom gefällten kohlen-

sauren Zinkoxyde abfiltrirte Flüssigkeit zu untersuchen, ob sie noch Zinkoxyd enthalte. Dies geschieht am besten auf die Art, dafs man zu derselben einige Tropfen wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums setzt. Entsteht dadurch ein weifser voluminöser Niederschlag, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart von aufgelöstem Zinkoxyd. Diese kleine Menge von gebildetem Schwefelzink wird dann auf die Weise behandelt, wie es gleich wird gezeigt werden. — Hat man das kohlensaure Zinkoxyd mit den angegebenen Vorsichtsmaafsregeln gefällt, so kann man nur unwägbare Mengen von Schwefelzink erhalten.

Das erhaltene kohlensaure Zinkoxyd wird getrocknet und darauf im Platintiegel stark durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert, und dann gewogen.

Oft wird das Zinkoxyd durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelzink niedergeschlagen. Ist die Auflösung des Zinkoxydsalzes neutral, so setzt man unmittelbar wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzu; ist sie sauer, so übersättigt man sie zuvor mit Ammoniak, von welchem, wenn die gehörige Menge hinzugesetzt ist, das Zinkoxyd aufgelöst wird, und fällt darauf Schwefelzink, das in jedem Ueberschufs von Alkali unauflöslich ist. Das Schwefelzink fällt als ein weifser, voluminöser Niederschlag, den man nicht eher filtriren mufs, bevor er sich vollständig abgesetzt hat; man filtrirt alsdann erst die klare Flüssigkeit, und bringt darauf das Schwefelzink auf's Filtrum. Versäumt man diese Vorsicht, so verstopft gleich im Anfange das Schwefelzink die Poren des Papiers, und die Flüssigkeit läuft sehr langsam durch's Filtrum. Das Schwefelzink wird mit Wasser, das mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium versetzt worden ist, ausgesüfst; darauf nimmt man es feucht vom Trichter und digerirt es mit dem Filtrum mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wodurch es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Wenn man

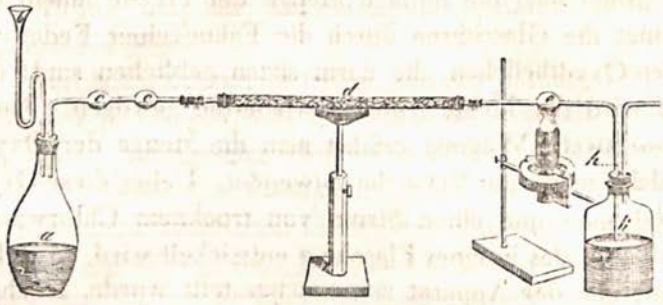
so lange digerirt hat, dafs der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas so ziemlich verschwunden ist, so filtrirt man die Auflösung und fällt aus derselben das Zinkoxyd durch kohlensaures Kali.

Von dem Eisenoxyde trennt man das Zinkoxyd durch caustisches Ammoniak, das im Uebermaafs zu der Auflösung beider hinzugesetzt wird. Das Zinkoxyd bleibt aufgelöst, während das Eisenoxyd gefällt wird. Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zinkoxyd auf die Weise, dafs man sie mit kohlensaurem Kali versetzt und bis zur Trocknifs abdampft. — Hat man Zinkoxyd von Eisenoxydul zu trennen, so mufs man dieses erst durch Erhitzen mit Salpetersäure in Eisenoxyd verwandeln.

Vom Manganoxydul kann man das Zinkoxyd nicht durch caustisches Kali trennen. Selbst wenn man auch zu der Auflösung beider Oxyde ein grofses Uebermaafs von caustischem Kali setzt und das Ganze anhaltend kocht, darauf das Manganoxydul, das beim Zutritt der Luft zum Theil in Manganoxyd übergeht, abfiltrirt und sehr gut aussüfst, so bleibt doch noch eine kleine Menge Zinkoxyd mit dem Mangan verbunden, die durch caustisches Kali demselben nicht entzogen werden kann. Diese beiden Oxyde müssen daher auf eine ganz andere Weise von einander getrennt werden. Man fällt sie beide gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali als kohlensaure Oxyde, und verwandelt diese in Chlormetalle. Das Chlorzink ist flüchtig und kann von dem Chlormangan abdestillirt werden. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Die kohlensauren Oxyde werden stark geglüht und gewogen. Durch's Glühen verlieren beide die Kohlensäure; als Rückstand bleibt Zinkoxyd und Manganoxyd-Oxydul. Man bringt diese in eine kleine Kugel von Glas, woran zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Die eine dieser Glasröhren mufs mehr als noch einmal so lang als die andere sein, und keinen zu kleinen Durchmesser

haben. Diese Kugel mit den Glasröhren wird gewogen, ehe die Oxyde hinein gebracht sind. Ist dies geschehen, so bringt man die nöthige Menge der Oxyde hinein und reinigt die Glasröhren durch die Fahne einer Feder von allen Oxydtheilchen, die darin sitzen geblieben sind; darauf wird der kleine Apparat wiederum gewogen. Durch diese zweite Wägung erfährt man die Menge der Oxyde, welche man zum Versuche anwendet. Ueber diese Oxyde leitet man nun einen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgase, das in einer Flasche *a* entwickelt wird, in welche man, ehe der Apparat zusammengestellt wurde, Kochsalz gebracht hat. Die Oeffnung der Flasche *a* wird mit einem Korke verschlossen; durch diesen Kork geht der Hals eines Sicherheitstrichters *b*, der nur einige Zoll tief in die Flasche hineinsteht, und am besten unten in eine Spitze endigt. Man giefst nun nach und nach concentrirte Schwefelsäure durch diesen Trichter in die Flasche. Der dadurch entwickelte Gasstrom entweicht durch die rechtwinklicht gebogene Gasableitungsröhre, in der zwei Kugeln *c c* angebracht sind, damit in ihnen sich der gröfste Theil der Feuchtigkeit ansammeln kann; um das Gas vollständig zu trocknen, leitet man es noch durch die Glasröhre *d*, die mit Chlorcalcium angefüllt und mit der Gasableitungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist diese Röhre mit Chlorcalcium durch ein Cautschuckrohr mit der Kugel *e* verbunden, in welcher die Oxyde liegen. Die eine und zwar die längere von den beiden Glasröhren, welche zu beiden Seiten der Kugel angelöthet sind, ist über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge rechtwinklicht gebogen worden. Dies ist jedoch nach der zweiten Wägung der Glaskugel geschehen; denn hätte man es vorher gethan, so würde es schwierig gewesen sein, sie mit den Oxyden zu wägen. Die rechtwinklicht gebogene Röhre geht durch das Loch eines Korkes, welcher die Mündung der Flasche *k* verschliefst. Diese ist bis zur Hälfte ihres

Inhalts mit Wasser angefüllt, zu welchem caustisches Ammoniak gesetzt worden ist. Die Glasröhre endet einige



Linien unter der Oberfläche der Flüssigkeit. In dem Korke der Flasche *k* ist noch ein zweites Loch, durch welches eine Gasableitungsröhre geht. Wenn nun durch das Chlorwasserstoffgas die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben worden ist, so erwärmt man die Kugel *e* allmälig durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge; die Oxyde verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, was jedoch ziemlich langsam geschieht. Das Chlorzink verflüchtigt sich, und zwar vollständig erst bei der stärksten Hitze, die man durch die Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bewirken kann. Ist die Menge des gebildeten Chlorzinks bedeutend, so dauert es mehrere Stunden, ehe dasselbe abdestillirt worden ist. Es ist nöthig, dafs die rechtwinklicht gebogene Röhre einen etwas gröfseren Durchmesser, ungefähr von 4 Linien, habe, damit sich das Chlorzink nicht darin verstopfe. Durch eine kleinere Spirituslampe treibt man von der Glaskugel *e* das Chlorzink ab, damit es in die Flasche *k* fliefse. Sollte es sich im Knie der Röhre ansammeln, so kann es hier am besten durch eine Spiritusflamme, welche man durch ein Löthrohr anbläst, in die Flüssigkeit der Flasche *k* getrieben werden, worin es sich auflöst. Wenn von der Kugel *e* aus sich kein neues Chlorzink mehr bildet, so ist der Versuch beendet. Man läfst dann das

Feuer der Lampe allmälig erkalten, während noch beständig ein Strom von Chlorwasserstoffgas durch den Apparat streichet. Nach dem vollständigen Erkalten schneidet man durch Hülfe einer scharfen Feile und einer Sprengkohle vorsichtig den Theil der Röhre bei *h* ab, wenn man das Chlorzink bis so weit getrieben hat; oder hat dies nicht füglich geschehen können, so schneidet man die Röhre in einer kleinen Entfernung von der Kugel *e* ab, und spült das in der Röhre befindliche Chlorzink sorgfältig in die Flasche *k*. In der Flüssigkeit der Flasche *k* ist alles Zink enthalten, das als Oxyd in der Kugel *e* war. Man setzt zu dieser Flüssigkeit eine hinreichende Menge kohlensauren Kali's, und fällt das Zinkoxyd auf die Weise wie es oben angegeben worden ist. Hierauf reinigt und trocknet man den Theil der Glasröhre, in welchem Chlorzink enthalten war; alsdann wägt man die Kugel *e* und löst darauf das in ihr enthaltene Chlormangan auf. Die Kugel wird getrocknet und wieder gewogen, um durch den Gewichtsverlust die Menge des Chlormangans zu erfahren. Da aber bei dieser Operation oft das Glas der Kugel etwas angegriffen wird, und daher auch das Chlormangan nicht ganz vollständig gelöst werden kann, so erhält man auf diese Weise kein sehr genaues Resultat. Man mufs daher die Kugel *e*, wenn das Chlormangan darin in Wasser aufgelöst worden ist, mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure und nachher noch mit Wasser ausspülen, und beides dem aufgelösten Chlormangan zusetzen, wodurch eine helle Auflösung entsteht. Scheiden sich sehr geringe Spuren von Kieselsäure, die vom Glase herrühren, ab, so filtrirt man sie. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch kohlensaures Kali das Manganoxydul auf die Weise, wie es oben pag. 177. angegeben worden ist. Das kohlensaure Manganoxydul verwandelt man durch Glühen in Manganoxyd-Oxydul. Das gemeinschaftliche Gewicht des Manganoxyd-Oxyduls

und des erhaltenen Zinkoxyds mufs mit dem Gewichte der Oxyde übereinstimmen, die zum Versuche angewandt worden sind. Nach dem gefundenen Verhältnifs beider Oxyde in dieser untersuchten Menge, berechnet man die Quantität derselben in der ganzen Menge, welche man früher erhielt und nicht ganz zum Versuche anwenden konnte, weil beim Hineinbringen in die Kugel *e*, und beim Reinigen der mit ihr verbundenen Glasröhren nothwendig etwas verloren gehen mufste.

Es wäre besser, wenn man die erhaltenen kohlensauren Oxyde gleich durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und durch vorsichtiges Abdampfen bis zur Trocknifs in Chlormetalle verwandeln, und diese in dem Apparate erhitzen würde, während man Chlorwasserstoffgas darüber leitete. Man würde dadurch viel Zeit ersparen, weil die Oxyde sich nur langsam in Chlormetalle verwandeln, wenn über sie Chlorwasserstoffgas geleitet wird. Dieses Verfahren ist aber deshalb nicht zweckmäfsig, weil Chlorzink und Chlormangan nicht mit solcher Genauigkeit abgewogen und in die Kugel *e* gebracht werden können, wie die Oxyde des Zinks und des Mangans.

Die Trennung des Zinkoxyds von der Zirconerde, den Ceroxyden, der Yttererde und der Beryllerde, könnte durch caustisches Ammoniak geschehen, das man im Uebermaafs hinzusetzt; es werden dadurch diese Substanzen alle niedergeschlagen, nur das Zinkoxyd bleibt aufgelöst. Man weifs indessen nicht, ob diese Methode sichere Resultate giebt.

Von der Thonerde trennt man das Zinkoxyd ebenfalls durch caustisches Ammoniak, wenn beide Oxyde in einer Flüssigkeit aufgelöst sind. Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gahnit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Diese widersteht auch der Einwirkung des kohlensauren Kali's, wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur durch Schmelzen mit caustischem Kali in

Säuren auflöslich gemacht werden. Die Behandlung dieser Substanz mit caustischem Kali geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen mit caustischem Kali. Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der Analyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein wird, ausführlich angegeben werden.

Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorammonium gesetzt, so dafs durch hinzugefügtes caustisches Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleiben. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Man fällt darauf aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelzink. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt sie und scheidet, wenn sie filtrirt worden ist, die Talkerde aus derselben.

Die Scheidung des Zinkoxyds von der Kalkerde kann auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die Scheidung der Kalkerde von der Talkerde. Man macht die Auflösung ammoniakalisch und schlägt daraus die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak nieder. Das oxalsaure Zinkoxyd wird nicht niedergeschlagen, weil es durch das Ammoniak aufgelöst bleibt. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Kali, und dampft sie, bei starker Hitze, bis zur Trocknifs ab, wodurch man das Zinkoxyd als kohlensaures Salz erhält. — Man könnte auch die Kalkerde vom Zinkoxyd auf die Weise trennen, dafs man zu der Auflösung beider Ammoniak setzt, und aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelzink fällt. Dieses mufs aber schnell filtrirt, und während des Filtrirens so gut wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden,

damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Da man auf diese Weise das gefällte Schwefelzink sich nicht absetzen lassen kann, so ist es gut, die Fällung desselben in einer Flasche vorzunehmen, die sich verkorken läfst, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden kann. In dieser läfst man das Schwefelzink sich erst senken, ehe man es filtrirt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird erst sauer gemacht und erwärmt, dann filtrirt man sie und fällt die Kalkerde.

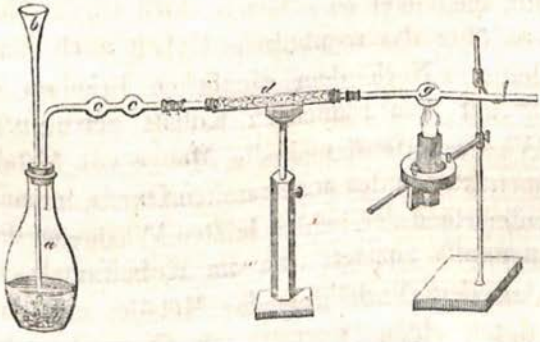
Die Strontianerde kann vom Zinkoxyde am besten auf die so eben beschriebene Weise getrennt werden. — Die Baryterde hingegen trennt man vom Zinkoxyde auf die Art, dafs man erstere in der Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällt, und in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd niederschlägt.

Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Zinkoxyd auf die Weise, dafs man die Auflösung ammoniakalisch macht, und das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann sauer gemacht, erwärmt und filtrirt; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab und glüht die trockne Masse, wodurch die Alkalien mit der Säure verbunden zurückbleiben, mit welcher sie vor der Trennung vereinigt waren, wenn sie ein durch die Hitze nicht zerstörbares Salz damit bilden.

XVI. Kobalt.

Das Kobaltoxyd wird aus seinen Auflösungen am besten durch caustisches Kali niedergeschlagen. Der Niederschlag ist voluminös und hat eine blaue Farbe, die nach einiger Zeit in's Grüne übergeht. Es ist gut, das Oxyd heifs zu fällen, oder nach der Fällung etwas zu kochen; die Farbe des Niederschlags verändert sich dann, und wird bei längerem Kochen schmutzig rosenroth, was jedoch nicht immer der Fall ist, selbst wenn Kobaltoxyd-

auflösungen vorher mit gleichen Mengen Wassers verdünnt worden sind. Das gefällte Oxyd ist schwer auszusüfsen. Das Aussüfsen geschieht daher am besten mit heifsem Wasser. Nach dem Aussüfsen wird es getrocknet und geglüht, wodurch es schwarz wird, und darauf gewogen. Auf diese Weise kann man indessen durchaus nicht genau, ja selbst nicht einmal annäherungsweise, die richtige Menge des Kobaltoxyds bestimmen. Man erhält nach wiederholtem Glühen des Oxydes beständig verschiedene Gewichte; stets bekömmt man auf diese Weise eine gröfsere Menge Oxyd, als man eigentlich erhalten sollte. Der Grund davon ist, dafs das Oxyd sich beim Glühen höher oxydirt, was durchaus nicht vermieden werden kann, selbst dann nicht, wenn man das geglühte Oxyd schnell im bedeckten Tiegel erkalten läfst. Um nun genau die Quantität von Kobalt zu bestimmen, die das geglühte Oxyd enthält, ist es am besten, eine gewogene Quantität desselben durch Wasserstoffgas in reguliniſches Kobalt zu verwandeln, und aus dem Gewichte desselben die ganze Menge des Oxyds zu berechnen. Die Reduction geschieht folgendermafsen: Man gieſst in die Flasche *a*, welche Zink und Wasser enthält, Schwefelsäure durch den Trichter *b* hinein, und entwickelt so auf die bekannte Weise einen langsamen Strom von Wasserstoffgas. Dieses entweicht durch eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre, die zwei Kugeln *c c* enthält, worin sich die Feuch-



tigkeit des Gases gröfstentheils verdichtet; um es vollkommen zu trocknen, leitet man es noch durch eine Glasröhre *d*, die mit Chlorcalcium gefüllt ist, und läfst es dann durch die Glaskugel *g* über das geglühte Kobaltoxyd strömen. An diese Glaskugel *g*, die von starkem, schwer schmelzbarem Glase sein mufs, sind zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet. Sie ist leer gewogen worden; nachdem das Oxyd hineingebracht ist, und die angelötheten Glasröhren mit der Fahne einer Feder von den zurückgebliebenen Oxydtheilchen gereinigt worden sind, hat man sie wieder gewogen, um dadurch die Menge des Oxyds zu erfahren, die zum Versuche angewandt wird. Die verschiedenen Theile des Apparats sind durch Cautschuckröhren verbunden. Wenn der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, fängt man an, die Kugel *g* mit dem Kobaltoxyde langsam zu erhitzen; allmälig verstärkt man die Hitze aber so, dafs die Kugel stark glüht. Diese starke Glühhitze ist durchaus nothwendig, weil sonst das reducirte Kobalt sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch entzünden könnte. Es erzeugt sich Wasser, das zum Theil mit dem überflüssigen Wasserstoffgase entweicht, zum Theil aber als Tropfen in der hintern Glasröhre der Kugel *g* sich absetzt, von wo man es durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe vertreibt. Wenn sich kein Wasser mehr erzeugt, so ist alles Kobaltoxyd in Metall verwandelt worden; man hört dann auf, die Kugel zu erhitzen, doch wird während des Erkaltens über das regulinische Kobalt noch Wasserstoffgas geleitet. Nach dem gänzlichen Erkalten wird die Kugel *g* mit dem reducirten Kobalt gewogen. Durch diese Wägung erfährt man die Menge von Metall in der gewogenen Menge des angewandten Oxyds, indem der Gewichtsunterschied der beiden letzten Wägungen die Menge des Sauerstoffs anzeigt, die im Kobaltoxyde enthalten war. Aus dem Verhältnifs des Metalles und Sauerstoffs in der untersuchten Quantität von Oxyd, berechnet man

den Gehalt beider in der ganzen Menge von Oxyd, wovon nicht die ganze Menge zur Reduction angewandt werden konnte. War in der untersuchten Substanz das Kobalt als Oxyd enthalten, so berechnet man die Menge desselben aus der Menge des erhaltenen Metalls. — Wenn das zur Reduction angewandte Kobaltoxyd nicht vollkommen gut ausgesüfst worden ist, und fremdartige Beimengungen, vorzüglich Thonerde, enthält, so entzündet sich das reducirte Metall beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch, wenn es auch vorher sehr stark geglüht worden ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali fällt das Kobaltoxyd aus seinen Auflösungen; selbst auch, wenn man es damit kocht, und sie auch keine ammoniakalische Salze enthalten, nicht so vollständig, wie caustisches Kali; durch dieses Fällungsmittel kann es aber bei gehöriger Vorsicht so vollkommen niedergeschlagen werden, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium keine Spur von Kobaltoxyd mehr zu entdecken ist.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Kobaltoxyd gefällt werden soll, freies Ammoniak und ammoniakalische Salze enthalten, so kann es nicht durch caustisches Kali niedergeschlagen werden. Man kann zwar die Auflösung mit einer gehörigen Menge von kohlensaurem Kali versetzen, und dann durch Abdampfen die ammoniakalischen Salze nach und nach zerstören; doch diese Methode ist, besonders wenn die Menge der ammoniakalischen Salze bedeutend ist, ziemlich umständlich und giebt doch kein genaues Resultat, selbst wenn das Abdampfen bis zur Trocknifs fortgesetzt wird; denn das Kobaltoxyd wird durch kohlensaure Alkalien nicht vollständig gefällt. Durch das Abdampfen bis zur Trocknifs verwandelt sich das Oxyd in Superoxyd. Besser und kürzer ist es daher, in diesen Fällen das Kobaltoxyd durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelkobalt niederzuschlagen.

Die Auflösung des Oxyds mufs neutral sein, oder kann auch ammoniakalisch gemacht werden, denn das Schwefelkobalt ist in freien Alkalien durchaus unauflöslich. Das Schwefelkobalt fällt als ein schwarzer Niederschlag, der minder voluminös als der des Schwefeleisens ist, und sich nicht so leicht wie dieser an der Luft oxydirt. Zum Aussüfsen des Schwefelkobalts bedient man sich eines Wassers, das mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium versetzt ist, was besser ist, als reines Wasser dazu anzuwenden. Um die Menge des Kobalts im Schwefelkobalt zu erfahren, nimmt man es noch feucht vom Trichter, und legt es mit dem Filtrum in ein Becherglas; darauf digerirt man es warm mit Salpetersäure oder Königswasser so lange, bis alles Kobalt sich aufgelöst hat und nur noch gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist. Chlorwasserstoffsäure allein vermag dies Schwefelkobalt nicht zu zersetzen. Man verdünnt dann die Auflösung mit Wasser, filtrirt sie und süfst den Rückstand aus; darauf fällt man aus der Auflösung das Kobaltoxyd durch caustisches Kali. Das erhaltene Oxyd wird geglüht und gewogen; alsdann reducirt man einen Theil davon durch Wasserstoffgas, und berechnet aus der darin gefundenen Menge von Metall die Quantität desselben in der ganzen Menge des erhaltenen Oxyds.

Die Trennung des Kobaltoxydes von andern Substanzen ist oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Vom Zinkoxyd kann das Kobaltoxyd nicht durch caustisches Kali getrennt werden, auch dann nicht, wenn man die Auflösung beider mit einem grofsen Ueberschufs desselben kocht. Das Zinkoxyd wird zwar dadurch aufgelöst, aber das ungelöst zurückbleibende Kobaltoxyd enthält noch immer eine grofse Menge Zinkoxyd, welches durch kein Uebermaafs des caustischen Kali's davon geschieden werden kann. Die einzige Methode, beide Oxyde vollständig zu trennen, besteht darin, dafs man sie in Chlormetalle verwandelt und das flüchtige Chlorzink vom

Chlorkobalt abdestillirt, während man Chlorwasserstoffgas darüber leitet. Man fällt sie beide zuerst durch kohlensaures Kali als kohlensaure Oxyde. Sind in der Flüssigkeit ammoniakalische Salze, so mufs durch im Ueberschufs hinzugesetztes kohlensaures Kali die Fällung so geschehen, als wenn Zinkoxyd allein gefällt werden sollte (pag. 210). In der abfiltrirten Flüssigkeit kann noch etwas Kobaltoxyd aufgelöst bleiben, das durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium niedergeschlagen und für sich bestimmt wird. — Die erhaltenen Oxyde werden geglüht, wodurch Kohlensäure ausgetrieben wird. Man wägt sie darauf, und behandelt sie in einem Apparate, wie er pag. 214. abgebildet worden ist, gerade so, wie man die Oxyde des Zinks und des Mangans behandelt, um beide von einander zu trennen.

Vom Eisenoxyd trennt man das Kobaltoxyd auf dieselbe Weise, wie man Manganoxydul vom Eisenoxyd trennt. Man setzt zu der Auflösung beider, besonders wenn wenig Eisenoxyd zugegen ist, Chlorammonium, das, in hinreichender Menge zu einer Auflösung von Kobaltoxyd gesetzt, die Fällung desselben durch caustisches Ammoniak verhindert. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Die Auflösung wird alsdann mit Ammoniak unter denselben Vorsichtsmaafsregeln gesättigt, wie sie p. 190. angegeben sind. Man fällt alsdann das Eisenoxyd durch ein neutrales bernsteinsaures Alkali, und behandelt das bernsteinsaure Eisenoxyd auf die Weise, wie sie oben beschrieben ist. Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge des Kobaltoxyds; man fällt es durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelkobalt, und behandelt dieses so, wie es oben angegeben worden ist. — Es können auch beide Oxyde durch Ammoniak getrennt werden; dann mufs man aber zu der Flüssigkeit sehr viel Chlorammonium setzen. Ist die Auflösung sehr sauer, so hat man dies nicht nöthig.

Diese Methode, das Eisenoxyd durch Ammoniak und nicht durch bernsteinsaures Ammoniak zu fällen, und es dadurch vom Kobaltoxyde zu trennen, ist besonders dann zu empfehlen, wenn die Menge des Eisenoxyds gegen die des Kobaltoxydes sehr gering ist. — Hat man Eisenoxydul von Kobaltoxyd zu trennen, so mufs man das Eisenoxydul erst in Oxyd verwandeln.

Die Trennung des Kobaltoxydes vom Manganoxydul ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Sie gelingt nur auf die Weise, dafs man beide Oxyde in Chlormetalle umändert, und diese mit Wasserstoffgas behandelt, wodurch das Chlorkobalt zu metallischem Kobalt reducirt wird, während das Chlormangan unverändert bleibt. Man schlägt zuerst beide Oxyde gemeinschaftlich nieder; dies kann durch caustisches Kali geschehen, wenn in der Auflösung nicht ammoniakalische Salze oder freies Ammoniak enthalten sind. Ist dies der Fall, so mufs man sich des kohlensauren Kali's bedienen, und die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse desselben bis zur Trocknifs abdampfen. Man kann auch, was besser ist, beide Oxyde gemeinschaftlich durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium aus einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung fällen, die Schwefelmetalle durch Salpetersäure zersetzen, und dann aus der salpetersauren Auflösung die Oxyde beider Metalle durch caustisches Kali fällen. Die ausgesüfsten Oxyde werden geglüht und gewogen. Man bringt davon so viel, als man nöthig glaubt, in eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und leitet darüber, während die Kugel erhitzt wird, erst Chlorwasserstoffgas, um die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln. Zur Entwickelung des Chlorwasserstoffgases bedient man sich einer Flasche, wie sie in dem Apparate, der pag. 214. abgebildet ist, sich befindet. Es dauert sehr lange, ehe die Oxyde in Chlormetalle vollständig verwandelt werden. Es wäre daher weit vortheilhafter, die Oxyde durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle zu verwandeln;

deln; es ist indessen nicht möglich, eine bestimmte Menge davon mit Genauigkeit in eine Glaskugel zu bringen. Ist die Umwandlung in Chlormetalle geschehen, so leitet man über die Chlormetalle trocknes Wasserstoffgas, während die Kugel, worin diese sich befinden, stark erhitzt wird. Man bedient sich dazu desselben Apparates, den man zur Reduction des Kobaltoxydes anwendet, und der pag. 219. abgebildet ist. Die Entwickelung des Wasserstoffgases wird nicht eher unterbrochen, als bis nur unbedeutende Mengen von Chlorwasserstoffgas sich noch entwickeln; man kann es nie dahin bringen, dafs die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas ganz aufhört; denn wenn auch das Chlorkobalt vollständig reducirt worden ist, so entwickeln sich noch höchst unbedeutende Spuren von Chlorwasserstoffgas aus dem Chlormangan, welches zwar durch das Wasserstoffgas nicht reducirt wird, doch bei starker Hitze das Glas angreift. Sobald daher nur unbedeutende weifse Nebel entstehen, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats gehalten wird, so läfst man die Glaskugel erkalten, während die Entwickelung von Wasserstoffgas noch nicht aufhört. Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man die Glaskugel in Wasser, wodurch Chlormangan aufgelöst wird, und fein zertheiltes metallisches Kobalt ungelöst zurückbleibt. Das Chlormangan wird indessen nicht vollständig aufgelöst, sondern es bleiben davon noch braune Flocken zurück, die sich vermehren, wenn die Auflösung lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt. Diese Flocken werden aber durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Da sie länger im Wasser suspendirt bleiben, als das metallische Kobalt, so kann man sie mit der Chlormanganauflösung hiervon abgiefsen. Das Kobalt wird nun noch mit Wasser übergossen, das durch einige Tropfen sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht worden ist, wodurch die zurückgebliebenen Spuren von Mangan völlig aufgelöst werden, während das Kobalt un-

angegriffen bleibt. Man gießt dies Wasser aber bald davon ab, und süßt das Kobalt noch durch reines Wasser völlig aus. Es kann auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und bei sehr mäßiger Hitze schnell getrocknet und dann gewogen werden. Will man sicherer gehen, so löst man es in Salpetersäure auf und fällt diese Auflösung durch caustisches Kali; darauf behandelt man das erhaltene Kobaltoxyd so, wie es oben angegeben worden ist. — Aus der Auflösung des Chlormangans fällt man durch kohlensaures Kali kohlensaures Manganoxydul auf die Weise, wie es oben, pag. 177., angegeben worden ist.

Von der Thonerde kann man das Kobaltoxyd durch caustisches Kali trennen, wodurch dieses gefällt wird, während die Thonerde aufgelöst bleibt.

Von der Talkerde trennt man es am besten auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorammonium, daß durch hinzugesetztes Ammoniak weder Talkerde noch Kobaltoxyd gefällt wird. Hat man eine saure Auflösung, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man versetzt die Auflösung alsdann mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium; das hierdurch gefällte Schwefelkobalt wird filtrirt und mit Wasser, zu dem etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt worden ist, ausgesüßt. Um die Menge des darin befindlichen Kobalts zu bestimmen, behandelt man es auf die Weise, wie es oben beschrieben worden ist. — Aus der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde quantitativ bestimmt, nachdem durch eine Säure das überschüssig hinzugesetzte wasserstoffschweflige Schwefelammonium zerstört worden ist.

Von der Kalkerde trennt man das Kobaltoxyd durch oxalsaures Ammoniak. Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorammonium versetzt, daß ein Ueberschuß von hinzugesetztem caustischen Ammoniak kein Kobaltoxyd fällt. Hat man eine saure Auflösung, so ist dieser

Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man fällt nun durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, und schlägt dann aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit das Kobaltoxyd auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist, nieder. Hierbei ist aber nothwendig, die oxalsaure Kalkerde sehr schnell zu filtriren, und den Zutritt der Luft so viel wie möglich davon abzuhalten, damit in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Kobaltoxyd sich nicht höher oxydirt. Da das oxalsaure Kobaltoxyd nur durch eine grofse Menge von Ammoniak aufgelöst wird, so ist diese Methode, um Kalkerde von Kobaltoxyd zu trennen, obgleich sie gewöhnlich angewandt wird, nicht zu empfehlen. Ein besseres Resultat erhält man auf folgende Weise: Zu der ammoniakalischen Auflösung beider Substanzen setzt man wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, wodurch das Kobaltoxyd als Schwefelkobalt gefällt wird. Man filtrirt dies schnell und verhindert beim Filtriren so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft, damit das Schwefelkobalt nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt wird. In der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte wasserstoffschweflige Schwefelammonium, und scheidet alsdann die Kalkerde daraus. Hierbei ist es gut, in einer Flasche, die verkorkt werden kann, das Schwefelkobalt sich erst gehörig absetzen zu lassen und dann zu filtriren, damit die in der Auflösung enthaltene Kalkerde schnell durch's Filtrum läuft, ehe sich noch in ihr durch den Zutritt der atmosphärischen Luft kohlensaure Kalkerde bilden kann.

Von der Strontianerde trennt man das Kobaltoxyd auf eine ähnliche Weise, wie man die Kalkerde von demselben trennt. Man könnte auch die Trennung durch Schwefelsäure bewirken.

Von der Baryterde trennt man das Kobaltoxyd durch Schwefelsäure. Aus der von der schwefelsauren Baryterde

abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kobaltoxyd durch caustisches Kali.

Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Kobaltoxyd auf die Weise, dafs man zu der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung wasserstoffschwefliges Schwefelammonium setzt, und dadurch Schwefelkobalt fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man erst den Ueberschufs des hinzugesetzten wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums durch eine Säure, und bestimmt dann die Menge des Alkali's auf die bekannte Weise.

XVII. Nickel.

Das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen wie das Kobaltoxyd am besten durch caustisches Kali niedergeschlagen. Es fällt als ein apfelgrüner voluminöser Niederschlag so vollständig, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spuren von Nickeloxyd mehr entdeckt werden können, wenn bei der Fällung die gehörige Vorsicht beobachtet, und vorzüglich, wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt worden ist. Der Niederschlag ist schwer auszusüfsen, weshalb dazu heifses Wasser angewandt werden mufs. Nach dem Aussüfsen wird er getrocknet, geglüht und gewogen; durch das Glühen wird er schwarz; er besteht dann aus reinem Oxyd, das bei mehrmaligem Glühen und Erkalten keine Gewichtsveränderung erleidet. Es ist daher nicht nöthig, das geglühte Nickeloxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, was beim Kobaltoxyd erforderlich ist. — Zum Fällen des Nickeloxyds mufs man sich immer des caustischen Kali's bedienen, weil es durch kohlensaures Kali lange nicht so vollständig gefällt wird.

Caustisches Kali schlägt das Nickeloxyd nicht nur aus Auflösungen, die Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthalten, vollkommen und zwar schon in der Kälte nieder, sondern es fällt dasselbe auch aus Auflösungen, die freies Ammoniak enthalten. Durch dieses

Verhalten gegen caustisches Kali unterscheidet sich das Nickeloxyd sehr vom Kobaltoxyde.

Durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium kann das Nickeloxyd nicht so gut wie das Kobaltoxyd aus neutralen oder ammoniakalisch gemachten Auflösungen gefällt werden, denn Schwefelnickel ist etwas auflöslich in einem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, womit es eine braune, und im concentrirten Zustande eine ganz undurchsichtige Auflösung bildet. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so schlägt sich zwar, nach Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, T. XXXII. pag. 166.), ein Theil des Schwefelnickels wieder nieder, aber ein anderer Theil wird oxydirt und bleibt in der Auflösung. — Die Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen, glückt noch am besten auf folgende Weise: Man versetzt die mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit in einem Becherglase mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, vermeidet dabei aber einen sehr grofsen Ueberschufs desselben; alsdann bedeckt man das Glas mit Löschpapier und läfst es an einem sehr gelinde erwärmten Orte einige Zeit stehen. Der Ueberschufs des hinzugesetzten wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums wird durch den Sauerstoff und durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft langsam zerstört, während das gefällte Schwefelnickel noch nicht oxydirt wird. Wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr bräunlich gefärbt ist, filtrirt man das Schwefelnickel und süfst es schnell mit Wasser aus, zu welchem sehr wenig wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt worden ist. Bei gehöriger Vorsicht glückt es vollkommen, die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit frei von Nickel zu erhalten. Das Schwefelnickel wird mit dem Filtrum darauf in Salpetersäure oder Königswasser so lange gelinde digerirt, bis der sich abscheidende Schwefel von gelber Farbe ist. Man filtrirt alsdann die Auflösung,

süfst den gebliebenen Rückstand von Schwefel aus und fällt aus der Flüssigkeit durch caustisches Kali das Nickeloxyd, dessen Gewicht man bestimmt. Statt der Salpetersäure oder des Königswassers darf man nicht Chlorwasserstoffsäure anwenden, weil diese das Schwefelnickel nicht vollständig zersetzt. — Es glückt nie, oder doch nur höchst selten, den Ueberschufs des zur Nickeloxydauflösung hinzugesetzten wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums durch eine schwache Säure vollständig zu zerstören, ohne zugleich etwas des gefällten Schwefelnickels zu zersetzen. So wie die geringste Menge dieser Säure im Ueberschufs hinzugefügt wird, enthält gleich die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit aufgelöstes Nickeloxyd.

Die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd ist mit Schwierigkeiten verknüpft; es haben die berühmtesten Chemiker dafür Methoden vorgeschlagen, die mehr oder weniger passend sind. Es kann hier nicht davon die Rede sein, wie man überhaupt Nickeloxyd frei von Kobaltoxyd darstellt, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob auch die ganze Menge des Nickeloxyds erhalten wird; sondern nur davon, wie die quantitative Trennung beider Oxyde geschieht. Die beste Methode ist die von Phillips, deren sich Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, T. XXXII. pag. 171.) bedient. Man löst danach beide Oxyde in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit caustischem Ammoniak. Fällt dadurch etwas Kobaltoxyd, so war die Menge des gebildeten ammoniakalischen Salzes nicht hinreichend; man macht daher die Auflösung von Neuem sauer und übersättigt sie wieder mit Ammoniak. Man kann auch gleich zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorammonium hinzusetzen, und sie dann mit Ammoniak übersättigen, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Auflösung ist nun himmelblau, selbst wenn die Menge des Kobaltoxydes gröfser ist, als die des Nickeloxydes; darauf verdünnt

man die Auflösung mit vielem Wasser. Je gröfser die Menge des Kobaltoxyds in der Auflösung ist, desto mehr Wasser mufs hinzugesetzt werden; doch mufs man dieses vorher ziemlich lange kochen, um es von aller atmosphärischen Luft zu befreien. Die verdünnte Auflösung wird noch heifs in ein Glas gebracht, das verkorkt werden kann, alsdann setzt man caustisches Kali hinzu und verschliefst das Gefäfs. Durch das Kali wird aus der ammoniakalischen Auflösung nur Nickeloxyd gefällt, das Kobaltoxyd bleibt vollständig aufgelöst. Hat die Auflösung durch das caustische Kali vollständig die blaue Farbe verloren, und sich hell- oder dunkelroth vom aufgelösten Kobaltoxyde gefärbt, so kann man vermuthen, dafs die Menge des hinzugesetzten Kali's hinreichend gewesen ist. Wenn das Nickeloxyd sich vollständig gesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filtrum gegossen; darauf bringt man das Nickeloxyd ebenfalls auf's Filtrum und süfst es mit heifsem Wasser aus. Die Verdünnung der Auflösung beider Oxyde mit luftfreiem Wasser ist deshalb nothwendig, weil sich in einer ammoniakalischen Auflösung das Kobaltoxyd leicht in Superoxyd verwandelt, das als ein schwarzes Pulver niederfällt und das Nickeloxyd verunreinigt. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, desto weniger leicht oxydirt sich das Kobaltoxyd höher. Die Menge des caustischen Kali's, welche zur Fällung des Nickeloxyds in diesem Falle erfordert wird, ist oft sehr bedeutend, wenn die Menge des Ammoniaks in der Auflösung sehr grofs ist. Man mufs deshalb, wenn man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit caustisches Kali gesetzt hat, und dadurch keinen Niederschlag erhalten hat, mit dem Zusetzen des Fällungsmittels fortfahren, und nicht zu schnell die Meinung fassen, dafs kein Nickeloxyd in der Auflösung vorhanden sei. — Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Kobaltoxyd am besten dadurch, dafs man es durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällt, und das erhaltene

Schwefelkobalt auf die Weise behandelt, wie es pag. 222. angegeben worden ist.

Die Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyde kann nur auf die Weise geschehen, wie die Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd; es ist daher weit leichter, Nickeloxyd von Kobaltoxyd, als von Zinkoxyd zu trennen. Will man beide aus einer Auflösung dadurch scheiden, dafs man eine Auflösung von caustischem Kali hinzusetzt, um das Zinkoxyd aufzulösen, so kann dadurch die Trennung nicht vollständig bewirkt werden, weil durch den gröfsten Ueberschufs des Kali's nicht alles Zinkoxyd aufgelöst wird, selbst dann nicht, wenn das Ganze gekocht wird. Das Zinkoxyd löst sich zwar im Kali auf, aber ein sehr grofser Theil desselben fällt mit dem Nickeloxyde nieder. Dasselbe findet auch statt, wenn beide Oxyde in Ammoniak aufgelöst worden sind; auch in diesem Falle bleibt, nach dem Zusatze einer Auflösung von caustischem Kali, Zinkoxyd zwar aufgelöst, aber das gefällte Nickeloxyd ist sehr zinkoxydhaltig. — Man ist daher gezwungen, die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln, und das Chlorzink vom Chlornickel abzudestilliren; dies geschieht gerade so, wie die Trennung des Chlorzinks vom Chlormangan oder Chlorkobalt, welche pag. 212 u. 223. beschrieben worden ist. — Befindet sich in der zu untersuchenden Verbindung das Nickel und Zink im metallischen Zustande, wie dies z. B. der Fall ist bei mehreren Metalllegirungen, die in neuern Zeiten als Surrogate des Silbers gebraucht werden, so kann in einer solchen Verbindung das Zink vom Nickel und andern Metallen nicht auf die Weise getrennt werden, dafs man trocknes Chlorgas über die Verbindung leitet, während sie erhitzt wird. Die Verwandlung in Chlormetalle wird wohl unter Erglühung sehr leicht dadurch bewirkt, aber es ist nicht möglich, das gebildete wasserfreie Chlorzink vollständig abzudestilliren. Es scheint, dafs das Chlorzink wasserhaltig sein mufs, wenn es leicht von andern Chlormetal-

len abdestillirt werden soll. — Eine metallische Verbindung von Zink und Nickel mufs also auf die Weise untersucht werden, dafs man sie in Salpetersäure auflöst, und aus der kochenden Auflösung die Oxyde durch kohlensaures Kali fällt. Die erhaltenen kohlensauren Oxyde werden in Chlormetalle verwandelt; darauf destillirt man das Chlorzink vom Chlornickel. — Sind noch andere Metalle in der Verbindung enthalten, so werden diese auf andere Weise getrennt. Ist Kupfer noch zugegen, so scheidet man dieses davon nach einer Methode, die erst später beim Kupfer wird angegeben werden. — Man mufs hierbei immer darauf Rücksicht nehmen, dafs durch kohlensaures Kali das Nickeloxyd nicht ganz vollständig gefällt wird.

Das Eisenoxyd trennt man vom Nickeloxyd auf eine ähnliche Weise, wie es vom Kobaltoxyd getrennt wird. Man setzt zur Auflösung beider, wenn sie eine hinreichende Menge von Chlorammonium oder anderen ammoniakalischen Salzen enthält, Ammoniak, und fällt dadurch das Eisenoxyd, das schnell abfiltrirt und ausgesüfst wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch caustisches Kali. Auf diese Weise erhält man ein besseres Resultat, als wenn man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd fällen wollte. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist natürlich der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. — Hat man Eisenoxydul von Nickeloxyd zu trennen, so wird vor der Trennung das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt.

Die Trennung des Manganoxyduls von dem Nickeloxyd ist sehr schwer; sie kann aber auf gleiche Weise, wie die Trennung des Manganoxyduls von dem Kobaltoxyde (pag. 224.), bewerkstelligt werden.

Die Thonerde trennt man vom Nickeloxyd durch caustisches Kali ungefähr eben so, wie vom Kobaltoxyd.

Da das Nickeloxyd sehr schwer vollständig durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefel-

nickel gefällt werden kann, so hat die Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde manche Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie noch auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorammonium, dafs hinzugefügtes Ammoniak keine Fällung hervorbringt; darauf schlägt man durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium das Nickeloxyd als Schwefelnickel nieder. Ist die Auflösung beider Oxyde sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium unnöthig. Man vermeidet so viel wie möglich einen grofsen Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, und läfst das Ganze an einem gelinde erwärmten Orte, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so lange stehen, bis das Schwefelnickel sich vollständig abgesondert hat; hierauf filtrirt man es und süfst es mit Wasser aus, zu welchem noch eine sehr geringe Menge von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium gesetzt worden ist. Das erhaltene Schwefelnickel wird so behandelt, wie es oben angeführt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Säure sauer gemacht und erwärmt; darauf filtrirt man sie wieder und scheidet aus ihr die Talkerde. — Es gelingt nicht, die Talkerde von dem Nickeloxyd aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu trennen, wodurch die Talkerde niedergeschlagen wird; die so gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält noch Nickeloxyd, das durch keinen Ueberschufs von Ammoniak davon getrennt werden kann, und wodurch das Talkerdesalz grünlich gefärbt wird.

Von der Kalkerde trennt man das Nickeloxyd so: Man macht die verdünnte Auflösung beider ammoniakalisch, fällt dann die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und filtrirt die oxalsaure Kalkerde schnell. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch caustisches Kali.

Von der Strontianerde und Baryterde scheidet man das Nickeloxyd durch Schwefelsäure, wodurch beide Er-

den gefällt werden; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch caustisches Kali das Nickeloxyd.

Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Nickeloxyd auf ähnliche Weise, wie von der Talkerde; man schlägt es nämlich mit den gehörigen Vorsichtsmaafsregeln durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelnickel nieder.

XVIII. Cadmium.

Man fällt das Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen am besten durch kohlensaures Kali, wodurch man einen weifsen Niederschlag erhält, der nach dem Trocknen geglüht wird; während des Glühens entweicht Kohlensäure und Wasser, und das Oxyd bleibt als ein braunes Pulver zurück. Da dieses von der Kohle reducirt und dann leicht verflüchtigt werden kann, so mufs das Filtrum so viel wie möglich vom Oxyde gereinigt und für sich zu Asche verbrannt werden. — Kohlensaures Ammoniak schlägt das Cadmiumoxyd nicht ganz so vollständig nieder, wie kohlensaures Kali.

Um Cadmiumoxyd von den bisher abgehandelten Oxyden zu trennen, braucht man nur die Auflösung mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, sie darauf mit vielem Wasser zu verdünnen und durch die verdünnte Auflösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange streichen zu lassen, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Schwefelwasserstoffgas mehr hindurch strömt. Es wird auf diese Weise Schwefelcadmium gefällt, das in einer verdünnten sauren Auflösung unauflöslich ist, während die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans aus sauren Auflösungen, auch wenn diese verdünnt sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen werden. Will man auf diese Weise Zinkoxyd

vom Cadmiumoxyd trennen, so mufs man zu der Auflösung mehr Säure hinzusetzen, als erforderlich ist, wenn die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans davon getrennt werden sollen. — Auch die Auflösungen der Erden und der Alkalien werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, und daher leicht dadurch vom Cadmiumoxyd getrennt.

Das gebildete Schwefelcadmium hat eine verschiedene Farbe, je nachdem die Auflösung, aus der es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, mehr oder weniger verdünnt war, und sieht daher bald orange, bald gelb aus. Man kann es auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen; darauf kann man es sorgsam, bei einer höchst gelinden Wärme, so lange trocknen, bis es nach mehreren Wägungen nichts am Gewichte verliert. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Oxydes oder des Metalles, je nachdem in der untersuchten Substanz Oxyd oder Metall enthalten war. Man mufs indessen, wenn die Behandlung auf diese Weise geschieht, überzeugt sein, dafs mit dem Schwefelcadmium kein überschüssiger Schwefel gefällt worden ist, denn dadurch würde das Gewicht des Schwefelcadmiums vermehrt werden. Die Verunreinigung durch Schwefel kann geschehen, wenn nach der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die Auflösung sehr lange in Berührung mit atmosphärischer Luft steht; es setzt dann das in Wasser aufgelöste Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Die Beimengung von Schwefel entsteht aber auch, wenn Eisenoxyd in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das Schwefelcadmium gefällt werden soll, enthalten ist; das Eisenoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas zu Oxydul reducirt, und bleibt aufgelöst, es wird aber dabei Schwefel abgesondert, der mit dem Schwefelcadmium niederfällt. Rathsamer ist es daher immer, das gefällte Schwefelcadmium aufzulösen, und aus der Auflösung das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Kali zu fällen. Man

nimmt das Filtrum mit dem Schwefelcadmium noch feucht vom Trichter, übergiefst es in einem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst es damit bei einer gelinden Wärme so lange digeriren, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas mehr wahrzunehmen ist; darauf filtrirt man die Auflösung, und fällt das Cadmiumoxyd.

Hat man das Cadmiumoxyd nun auf diese Weise von den andern Substanzen getrennt, so scheidet man diese aus der Auflösung, die vom Schwefelcadmium abfiltrirt worden ist; vorher mufs die Flüssigkeit aber sehr mäfsig so lange erwärmt werden, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War Eisenoxyd vorhanden, so ist dieses, wie schon oben angeführt worden ist, in Oxydul verwandelt; man mufs es daher durch Salpetersäure wieder in Oxyd umändern.

Man kann auch das Cadmiumoxyd aus der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung vollständig durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällen; dann ist es aber nothwendig, den gebildeten Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und das Cadmiumoxyd aus der Auflösung durch kohlensaures Kali zu fällen.

XIX. Blei.

Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch schwach ammoniakalisch sein mufs. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüfsen und Trocknen in einem kleinen, offnen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist. — Verbrennt man, wie man bei andern Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxalsaure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle

des Papiers etwas Bleioxyd reducirt werden. Man mufs daher das oxalsaure Bleioxyd so viel wie möglich vom Filtrum abmachen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird. — Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, wenn es sein kann, in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen mufs.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt werden mufs. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlensaure Ammoniak viel zweifach kohlensaures Ammoniak, so ist es gut, etwas caustisches Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem Spuren davon, die indessen nur aufserordentlich gering sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bestimmen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trocknifs abzudampfen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Während des Glühens mufs der Zutritt der Luft vermieden werden, besonders wenn dies lange geschieht, denn es kann sonst sich leicht ein sehr geringer Theil des schwefelsauren Bleioxyds verflüchtigen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen.

Da das Bleioxyd aus der sauer gemachten verdünnten

Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist dies die beste Methode, um es von den früher abgehandelten Substanzen zu trennen, da diese alle, das Cadmiumoxyd ausgenommen, durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung nicht niedergeschlagen werden. Am zweckmäfsigsten ist es dann, die Auflösung der Oxyde, wenn sie neutral ist, durch Salpetersäure, nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, weil durch diese ein Niederschlag in nicht sehr mit Wasser verdünnten Bleioxydauflösungen entstehen könnte. Man verdünnt die saure Auflösung mit Wasser und leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange dadurch, bis sie vollständig damit gesättigt ist. Im Anfange, wenn erst wenige Blasen des Gases durch die Flüssigkeit geleitet sind, erscheint der gebildete Niederschlag oft rothbraun; er wird aber vollständig schwarz, sobald noch mehr Schwefelwasserstoffgas hinzutritt. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure enthält, oder wenn eine Auflösung von Chlorblei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. — Man könnte das gefällte Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen, alsdann sorgfältig bei sehr gelinder Wärme so lange trocknen, bis es bei mehreren Wägungen nicht mehr an Gewicht verliert, und darauf aus dem Gewichte desselben die Menge des Bleioxyds berechnen. Wenn indessen mit dem Schwefelblei zugleich Schwefel niedergefallen ist, was z. B. immer der Fall ist, wenn in der Auflösung sich noch Eisenoxyd befindet, so ist es gut, das erhaltene Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Zu dem Ende wird der Niederschlag ziemlich gut getrocknet, und mit dem Filtrum, das so klein wie möglich sein mufs, in ein Glas oder in eine grofse Platinschale gelegt; darauf übergiefst man ihn mit sehr grofser Vorsicht nach und nach mit concentrirter rauchender Salpetersäure, die in sehr klei-

nen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wodurch ein Umherschleudern der Masse entstehen könnte. Zugleich mufs auch das Glas oder die Platinschale mit einer Glasplatte sorgfältig bedeckt werden. Das Schwefelblei wird auf diese Weise vollständig in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Wenn man keine rauchende Salpetersäure anwendet, so sondert sich Schwefel ab, der sich selbst nach langer Digestion nicht vollständig oxydiren würde. Nach der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelblei wird das erzeugte schwefelsaure Bleioxyd so lange mäfsig erhitzt, bis sich keine saure Dämpfe mehr erzeugen. Darauf glüht man es, wodurch die organische Materie, die vom Filtrum herrührt, zerstört wird, und dann beim Zutritt der Luft verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren; nach dem Glühen wird es gewogen. — Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockne Masse übergiefst man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Es ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen. — Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit mufs daher mit Salpetersäure behandelt werden. Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt

fällt werden, ist jeder andern Trennungsmethode vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet. — Die Oxyde, von welchen das Bleioxyd auf diese Weise getrennt werden kann, sind die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie die Erden und Alkalien.

Man kann vollständig Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelblei fällen, doch mufs dies dann in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden.

Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten auf die Weise, dafs man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trocknifs abdampft und den Rückstand so lange mäfsig erhitzt, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Die trockne Masse wird darauf mit Wasser behandelt, wodurch das schwefelsaure Cadmiumoxyd aufgelöst wird, während das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man süfst dies mit nur wenigem Wasser aus, weil es darin nicht ganz unauflöslich ist, alsdann trocknet und glüht man es; vor dem Glühen wird das Filtrum auf dem Deckel des Platintiegels verbrannt. Aus der Auflösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds wird durch kohlensaures Kali das Cadmiumoxyd gefällt. — Diese Methode kann kein aufserordentlich genaues Resultat geben, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht vollkommen unauflöslich im Wasser ist; es ist indessen bis jetzt keine andere bekannt.

XX. Wismuth.

Das beste Fällungsmittel des Wismuthoxyds ist kohlensaures Ammoniak, welches, im Uebermaafs zur Auflösung gesetzt, das Wismuthoxyd vollständig niederschlägt;

es ist hierbei ganz gleich, ob das Wismuth in einer klaren, verdünnten, sauren Auflösung, oder in einer solchen, die durch Verdünnung mit Wasser milchicht geworden, enthalten ist. Im Anfange löst das kohlensaure Ammoniak sehr viel Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich alles Wismuthoxyd abgesondert, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren davon aufgelöst. Der Niederschlag läfst sich gut aussüfsen; er wird nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodurch er seine weifse Farbe verliert und gelb wird; wenn die Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt er nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich vom Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche. — Kohlensaures Kali schlägt das Wismuthoxyd eben so vollständig, wie das kohlensaure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen immer Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgesüfst wird. Kohlensaures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so mufs durchaus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd zwar auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschufs des Fällungsmittels, selbst wenn man auch kohlensaures Kali angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. Wenn ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht wird, so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält. Bei Analysen darf man daher Wismuth oder Wismuthoxyd nur in Salpetersäure und nicht in Königswasser auflösen. Will man Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so mufs man es als Schwefelwismuth niederschlagen. Man braucht dann

nur zu der Auflösung wasserstoffschwefliges Schwefelammonium und etwas Ammoniak zu setzen; es fällt Schwefelwismuth nieder, welches man nach dem Aussüfsen noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergiefst. Das Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte angegriffen; man digerirt es indessen bei einer mäfsigen Wärme so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist. Darauf filtrirt man die Auflösung, süfst den Schwefel mit Wasser, das mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, aus, und schlägt das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak nieder.

Um Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, setzt man zu der Auflösung beider Schwefelsäure im Ueberschufs, und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis schon die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen. Dann setzt man Wasser hinzu, wodurch das schwefelsaure Wismuthoxyd vollkommen klar aufgelöst wird, wenn noch überschüssige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück, es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. — Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt kein aufserordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf als andere Säuren. — Da das Wismuthoxyd vollkommen durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen wird, wenn man die Auflösung mit einem Uebermaafs desselben versetzt und nur einige Zeit damit stehen läfst, so kann eine Methode, die man vorgeschlagen hat (*Annales de Chemie, T. XXXVI. pag.* 332.), um Wismuthoxyd vom Bleioxyd auf die Weise zu trennen, dafs

man das Wismuthoxyd in einem Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak auflöst und vom ungelöst zurückbleibenden kohlensauren Bleioxyde abfiltrirt, keine genaue Resultate geben.

Eine Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt.

Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas von allen andern Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch dasselbe nicht gefällt werden, getrennt. Die saure Auflösung des Wismuthoxydes mufs indessen verdünnt werden, wenn durch Schwefelwasserstoffgas daraus Schwefelwismuth niedergeschlagen werden soll. Da aber durch Verdünnung mit Wasser die Wismuthoxydauflösungen milchicht werden, so mufs man vorher Essigsäure zu der Auflösung setzen, wodurch die Trübung der Flüssigkeit vermieden wird, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Ist dies geschehen, so wird Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Das gefällte Schwefelwismuth zersetzt man durch Salpetersäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, und fällt dann aus der salpetersauren Auflösung das Oxyd durch kohlensaures Ammoniak. — Auf diese Weise trennt man vom Wismuthoxyde die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie die Erden und Alkalien. Aus der vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit werden die Substanzen, die mit dem Wismuthoxyde verbunden waren, geschieden. Wenn diese indessen durch kohlensaures Ammoniak nicht fällbar sind, wie die feuerbeständigen Alkalien, so können sie schon hierdurch vom Wismuthoxyde getrennt werden.

XXI. Uran.

Das Uranoxyd wird aus seinen Auflösungen durch caustisches Ammoniak vollständig niedergeschlagen. Der Niederschlag ist gelb und enthält aufser Uranoxyd noch Ammoniak und Wasser. Man darf ihn nicht mit reinem

Wasser auswaschen, weil er mit demselben nach und nach durch's Filtrum geht, und eine gelbliche Milch bildet. Dies kann nur dadurch vermieden werden, dafs man zum Auswaschen eine verdünnte Auflösung von Chlorammonium anwendet; indessen ganz vollkommen wird dies auch hierdurch nicht gehindert. Nach dem Aussüfsen wird der Niederschlag getrocknet und geglüht. Durch's Glühen wird er in Uranoxydul verwandelt, während er Wasser, Ammoniak und Sauerstoff verliert. Aus dem Gewichte des Oxyduls berechnet man die Menge des Oxyds. — War in der Auflösung Uranoxydul, so wird auch dieses durch caustisches Ammoniak in braunen, etwas purpurfarbenen Flocken gefällt, die Uranoxydulhydrat sind. Beim Trocknen oxydirt sich, nach Arfvedson (Poggendorff's Annalen, B. I. pag. 255.), gewöhnlich ein Theil des Hydrats und wird gelb; hat man es mit einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak gefällt, oder wird es mit warmem Wasser ausgewaschen, so verwandelt sich das Ganze beim Trocknen in Ammoniak enthaltendes Uranoxyd, das aber beim Glühen in Oxydul umgeändert wird.

Ist in einer Auflösung, aus welcher Uranoxyd niedergeschlagen werden soll, noch eine bedeutende Menge einer Erde enthalten, so fällt, nach Arfvedson's Versuchen, durch Ammoniak zugleich mit dem Uranoxyde viel von der Erde nieder, selbst wenn diese in andern Auflösungen nicht durch Ammoniak gefällt wird, wie Baryterde und Kalkerde. In Verbindung hiermit wird das Uranoxyd beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt. Man mufs dann diese Verbindung vor dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, die Auflösung mit caustischem Ammoniak fällen, den Niederschlag mit einer Auflösung von Chlorammonium auswaschen, ihn darauf trocknen und nach dem Trocknen glühen, wodurch er sich in Oxydul verwandelt, das gewogen wird.

Die Oxyde des Urans trennt man von den Oxyden

des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums dadurch, dafs man durch die gesäuerte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch die letzteren Oxyde als Schwefelmetalle gefällt werden; die Oxyde des Urans hingegen bleiben aufgelöst und werden aus der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak niedergeschlagen.

Die Trennung der Uranoxyde von den Oxyden der übrigen Metalle, welche bis jetzt abgehandelt sind, ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Von den Oxyden des Nickels, Kobalts und des Zinkes trennt man die Oxyde des Urans auf folgende Weise: Ist Uranoxydul in der Verbindung, so verwandelt man dies durch Salpetersäure in Oxyd; darauf setzt man zur verdünnten Auflösung kohlensaures Ammoniak im Ueberschufs, wodurch das Uranoxyd aufgelöst wird. Die Auflösung mufs verdünnt sein, denn sonst setzt sich ein krystallisirtes Doppelsalz aus kohlensaurem Uranoxyd und kohlensaurem Ammoniak ab; sind diese Krystalle einmal entstanden, so ist eine grofse Menge der kohlensauren Ammoniakauflösung nöthig, um sie wieder aufzulösen. Es darf die Auflösung auch kein Chlorammonium enthalten, denn sonst löst sich auch das Kobaltoxyd mit dem Uranoxyd und den andern Oxyden auf. Man bringt die Auflösung zum Kochen, und setzt dieses so lange fort, als noch kohlensaures Ammoniak entweicht. Das Uranoxyd wird dadurch vollständig niedergeschlagen. Das Kobaltoxyd und Nickeloxyd bleibt gröfstentheils aufgelöst; ein Theil davon fällt indessen mit dem Uranoxyde und dem Zinkoxyde nieder. Den Niederschlag filtrirt man und süfst ihn mit einer Auflösung von Chlorammonium aus; darauf trocknet und glüht man ihn. Durch das Glühen verwandelt sich das Uranoxyd in Oxydul, das mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wird, worin es sich nicht auflöst, wenn es geglüht worden ist. Nach dem Digeriren bleibt nun reines Uranoxydul zurück; Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Nickeloxyd haben sich, nebst einer gerin-

gen Quantität Uranoxyd, die, mit jenen Basen verbunden, sich beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt hat, in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Aus dieser Auflösung wird nun noch die geringe Menge Uranoxyd mit den andern Metalloxyden durch caustisches Ammoniak niedergeschlagen. Die gefällten Oxyde löst man wieder in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt noch einmal mit Ammoniak; der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorammonium ausgewaschen, darauf getrocknet und geglüht. Die übrigen Oxyde bestimmt man auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Von den Oxyden des Eisens trennt man die des Urans auf folgende Weise: Sind die Oxydule beider Metalle in einer Auflösung enthalten, so werden zuerst diese durch Salpetersäure in Oxyde verwandelt: dann setzt man kohlensaures Ammoniak im Uebermaafs zu der Auflösung, wodurch Uranoxyd aufgelöst, während Eisenoxyd niedergeschlagen wird. — Vom Manganoxydul und von der Talkerde trennt man die Uranoxyde auf dieselbe Weise, wie vom Kobaltoxyde. Man darf das Uranoxyd nicht durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium von der Talkerde trennen, weil das Schwefeluran nicht ganz unauflöslich im überschüssig hinzugesetzten wasserstoffschwefligen Schwefelammonium ist. Thonerde kann wie Eisenoxyd vom Uranoxyd getrennt werden. Kalkerde und Strontianerde werden vom Uranoxyd auf folgende Weise getrennt: Man versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure und fügt darauf Alkohol hinzu; schwefelsaure Kalkerde und Strontianerde werden dadurch gefällt und mit Alkohol ausgesüfst. Das schwefelsaure Uranoxyd bleibt im Alkohol gelöst, wenn von diesem eine hinreichende Menge zugesetzt worden ist. Nach Verdampfung des Alkohols wird das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt. — Von der Baryterde trennt man das Uranoxyd durch Schwefelsäure, welche erstere fällt. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man Uranoxyd durch

caustisches Ammoniak, das man im Uebermaafs zu der Auflösung hinzusetzt; der gebildete Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorammonium gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das feuerbeständige Alkali.

XXII. Kupfer.

Das Kupferoxyd läfst sich aus seinen Auflösungen am besten durch caustisches Kali niederschlagen. Die kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von caustischem Kali versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt. Geschieht das Fällen des Kupferoxyds in der Kälte, so fällt Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch's Kochen schwer und braunschwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. Das Kupferoxyd läfst sich schwer aussüfsen; am besten geschieht es mit heifsem Wasser, weil dadurch vollkommen die letzten Spuren von Kali weggenommen werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, was recht gut in einem Platintiegel geschehen kann, wobei auch das Filtrum verbrannt wird. Wird dadurch etwas Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so oxydirt sich dasselbe leicht wieder durch den Luftstrom, den man beim Glühen im Platintiegel erregt. Das Kupferoxyd mufs unmittelbar nach dem Erkalten im gut bedeckten Platintiegel gewogen werden, weil es sonst Feuchtigkeit anzieht.

Je verdünnter die Auflösung des Kupferoxyds ist, um so vollständiger wird dasselbe durch caustisches Kali gefällt. Ist die Auflösung sehr concentrirt, so bleiben nach der Fällung mit Kali Spuren von Kupferoxyd in der Flüssigkeit zurück, und es wird diese durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium stark gebräunt, was nicht

der Fall ist, wenn man vor dem Zusatz von Kali die Kupferoxydauflösung mit vielem Wasser verdünnt hat.

Wenn das Kupferoxyd in Salpetersäure aufgelöst ist, oder wenn die Kupferoxydauflösung Salpetersäure enthält, so wird durch caustisches Kali das Kupferoxyd nicht immer ganz vollständig niedergeschlagen; gewöhnlich bleibt dann ein kleiner Theil desselben aufgelöst, selbst wenn ein sehr grofser Ueberschufs von Kali hinzugefügt wird. Will man daher aus einer salpetersäurehaltigen Auflösung das Kupferoxyd durch Kali ausscheiden, so mufs man vor dem Hinzufügen des Kali's zu der Kupferoxydauflösung Schwefelsäure setzen, und die Flüssigkeit bei gelinder Hitze fast bis zur Trocknifs so lange abdampfen, bis die Salpetersäure vollständig verjagt worden ist, und sich keine sauren Dämpfe davon mehr entwickeln. Das schwefelsaure Kupferoxyd und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure löst man dann in Wasser auf, und fällt aus der warmen Auflösung durch caustisches Kali das Kupferoxyd.

Wenn in einer Flüssigkeit Kupferoxyd durch einen Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst ist, so wird es durch Kochen mit caustischem Kali vollständig niedergeschlagen, wenn selbst auch Salpetersäure zugegen ist. — Man könnte daher eine Kupferoxydauflösung, wenn sie Salpetersäure enthält, mit Ammoniak übersättigen, und dann mit caustischem Kali das Kupferoxyd fällen; es ist indessen besser, die Salpetersäure durch Schwefelsäure zu verjagen, und dann durch Kali zu fällen.

Das Kupferoxyd darf nicht durch kohlensaures Kali niedergeschlagen werden; denn es bleibt etwas Kupferoxyd in der Auflösung zurück, das erst erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und das Salz gelinde geglüht wird. Auch die Methode, aus der Kupferoxydauflösung das Kupfer regulinisch durch blankes Eisenblech niederzuschlagen, giebt nie ein genaues Resultat, weil das regulinische Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, und auch gewöhnlich mit Kohle

gemengt ist, welche, indem das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet.

Von allen Metalloxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, kann das Kupferoxyd sehr leicht getrennt werden. Man macht die Auflösung der Oxyde sauer, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, und läfst dann sehr langsam einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch streichen; hiermit fährt man so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Gas mehr hindurch geleitet wird. Das gefällte Schwefelkupfer wird sehr bald filtrirt und mit Wasser ausgesüfst; das Aussüfsen mufs schnell und hinter einander fortgesetzt und nicht unterbrochen werden. Filtrirt man nicht schnell, so oxydirt sich, vorzüglich wenn Salpetersäure in der Auflösung war, Schwefelkupfer in der Kälte sehr bald. Es ist daher durchaus nothwendig, dafs die Flüssigkeit beständig während des Filtrirens nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Aus dem Schwefelkupfer läfst sich nicht gut die Menge des Kupferoxyds, die in der Auflösung enthalten war, berechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydulirt. Es ist daher nothwendig, das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu verwandeln und dieses zu bestimmen. Man nimmt das Schwefelkupfer, wenn es mit Wasser ausgesüfst worden ist, noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter und legt es in ein Becherglas; darauf übergiefst man es mit Salpetersäure oder mit Königswasser, und läfst es damit bei gelinder Wärme so lange digeriren, bis alles Kupfer oxydirt worden und der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süfst diesen aus und versetzt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure; darauf dampft man sie so lange ab, bis alle Salpetersäure sich vollständig verflüchtigt

hat. Das schwefelsaure Kupferoxyd löst man mit der überschüssigen Schwefelsäure in vielem Wasser auf, und fällt aus der warmen Auflösung durch caustisches Kali das Kupferoxyd.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen vollständig durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist vollkommen unauflöslich in jedem Ueberschufs von Ammoniak und von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium; es oxydirt sich aber an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, und mufs daher mit Wasser ausgesüfst werden, zu welchem etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen oxydirt man es durch Salpetersäure oder Königswasser, und fällt das Kupferoxyd durch caustisches Kali.

Weil das Kupferoxyd so leicht in Ammoniak auflöslich ist, so pflegt man es wohl hierdurch von Substanzen zu trennen, die durch Ammoniak vollständig gefällt werden. Man scheidet auf diese Weise oft Eisenoxyd vom Kupferoxyd; allein das so gefällte Eisenoxyd enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Kupferoxyd, die durch keinen Ueberschufs von Ammoniak vollständig weggenommen werden kann. Die Trennung durch Schwefelwasserstoffgas ist daher dieser sehr vorzuziehen.

Oxyde, die in einer Auflösung von caustischem Kali auflöslich sind, können durch dieses Mittel vom Kupferoxyde oft nicht getrennt werden. So z. B. ist es nicht möglich, durch den gröfsten Ueberschufs von caustischem Kali Zinkoxyd von Kupferoxyd zu trennen; das Kupferoxyd wird zwar dadurch vollständig niedergeschlagen, aber es ist durch Zinkoxyd, das mit ihm zugleich gefällt wird, verunreinigt. Man begeht daher einen grofsen Fehler, wenn man bei einer quantitativen Untersuchung des Messings die Auflösung desselben mit caustischem Kali behandelt.

Die Trennung beider Oxyde in der Auflösung wird vollständig und leicht durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt, wenn dieses durch die saure Auflösung beider Oxyde geleitet wird.

Durch das Schwefelwasserstoffgas trennt man in sauren Auflösungen das Kupferoxyd von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans. Auch vom Zinkoxyde trennt man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas, doch mufs dann die Auflösung etwas stärker sauer gemacht werden, damit kein Schwefelzink neben dem Schwefelkupfer gefällt wird; ferner scheidet man das Kupferoxyd noch durch Schwefelwasserstoffgas von den Erden und den Alkalien.

Vom Wismuthoxyde trennt man das Kupferoxyd am besten durch kohlensaures Ammoniak, das, im Ueberschufs hinzugesetzt, das Kupferoxyd auflöst und das Wismuthoxyd fällt. Man filtrirt den Niederschlag nicht unmittelbar nach dem Zusatz des kohlensauren Ammoniaks, sondern man läfst das Ganze einige Zeit an einem warmen Orte stehen, damit das Wismuthoxyd sich vollständig aus der Flüssigkeit absetzen kann. Es ist gut, das Wismuthoxyd auf dem Filtrum noch feucht mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu übergiefsen, um die letzten Antheile von Kupferoxyd wegzunehmen, was indessen nicht gut gelingen will; darauf wird es geglüht und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch caustisches Kali, nachdem durch gelindes Abdampfen der Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak verjagt worden ist, und man dann etwas caustisches Ammoniak hinzugefügt hat.

Vom Bleioxyde trennt man das Kupferoxyd am besten auf folgende Weise: Man löst beide Oxyde in Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und erhitzt die Masse zuletzt so, dafs auch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt wird. Die trockne Masse wird dann mit Wasser

übergossen, wodurch das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt; dies wird filtrirt und ausgesüfst, darauf getrocknet und schwach geglüht. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch caustisches Kali das Kupferoxyd. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine sehr kleine Quantität von schwefelsaurem Bleioxyde, die vom Wasser aufgelöst und durch das Uebermaafs vom caustischen Kali nicht gefällt worden ist. Man setzt so viel einer Säure zu dieser Auflösung, dafs die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, und fügt darauf etwas oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch man die kleine Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz niederschlägt; dies wird geglüht und so in Bleioxyd verwandelt. Auf ähnliche Weise behandelt man jede Flüssigkeit, welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist indessen gut, wenn sie keine ammoniakalische Salze enthält, weil das Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks mit Schwierigkeiten verbunden ist. — Nach dieser Methode erhält man ein genaueres Resultat, als wenn man Bleioxyd und Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak trennt. Das gefällte kohlensaure Bleioxyd enthält, wenn auch ein grofser Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak angewandt worden ist, immer etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich gefärbt wird. Uebergiefst man auf dem Filtrum das kohlensaure Bleioxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so löst sich zwar etwas Kupferoxyd wieder auf, doch ist es sehr schwer, das kohlensaure Bleioxyd ganz davon zu befreien.

Das Kupferoxyd trennt man vom Cadmiumoxyd, nach Stromeyer (Schweigger's Jahrb., T. XXI. pag. 301.), durch kohlensaures Ammoniak, das im Ueberschufs hinzugefügt werden mufs. Es wird hierdurch kohlensaures Cadmiumoxyd gefällt; das Kupferoxyd bleibt mit etwas Cadmiumoxyd aufgelöst. Stellt man diese Auflösung der Luft aus, so setzt sich zuerst das Cadmiumoxyd fast voll-

ständig ab, während kohlensaures Ammoniak verdunstet und das Kupferoxyd noch aufgelöst bleibt.

XXIII. Silber.

Das Silberoxyd kann mit grofser Genauigkeit und leichter, als viele der übrigen Oxyde, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus einer Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, welches unauflöslich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat man weiter keine Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, als die Auflösung vor der Fällung des Chlorsilbers durch etwas Salpetersäure sauer zu machen. Aus einer neutralen Auflösung setzt sich das gebildete Chlorsilber nicht gut ab, und ammoniakalisch darf sie nicht sein, da bei einem Ueberschufs des Ammoniaks gar kein Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hat man eine stark concentrirte Silberoxydauflösung, so mufs man sie nicht mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, weil dann ein Ueberschufs derselben etwas Chlorsilber auflösen könnte, das indessen vollständig niederfällt, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird.

Es ist genauer, zur Fällung des Silberoxyds Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, und nicht Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium; denn von diesen kann besonders das letztere Spuren von Chlorsilber auflösen, vorzüglich, wenn es in grofser Quantität hinzugesetzt wird. Ist bei der Fällung des Chlorsilbers die Gegenwart von vielem Chlorammonium, Chlorkalium oder Chlornatrium nicht zu vermeiden, was wohl der Fall sein kann, so ist es, nach Gay-Lussac und Liebig (*Annales de Chemie, T. XXV. pag.* 289.), gut, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit beinahe bis zur Trocknifs abzudampfen, und dann auf den Rückstand Salpetersäure zu giefsen; erhitzt man nun das Ganze, so verwandeln sich die alkalischen Chlormetalle in salpeter-

saure Salze, während die kleine Menge des Chlorsilbers unverändert bleibt, und sich nicht auflöst, wenn das Ganze verdünnt wird.

Ehe man den Niederschlag des Chlorsilbers von der Flüssigkeit abfiltrirt, ist es gut, das Ganze mäfsig zu erwärmen, weil dann das Chlorsilber sich besser senkt. Nach dem Filtriren mufs man den Niederschlag anfangs mit Wasser aussüfsen, das sehr schwach durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Denn wird es mit reinem Wasser übergossen, so pflegt zuerst etwas Chlorsilber milchicht durch's Filtrum zu gehen, und als eine Wolke die abfiltrirte Flüssigkeit zu bedecken; nachher läuft das Wasser klar durch's Papier. Nicht immer indessen geschieht das Milchichtwerden des Aussüfsungswassers; man kann es aber immer vermeiden, wenn dasselbe schwach säuerlich gemacht wird. — Das Chlorsilber mufs nach dem Aussüfsen sehr gut getrocknet werden, dann schüttet man es in einen gewogenen Porcellantiegel, und reinigt das Filtrum so gut wie möglich davon; dieses verbrennt man darauf auf einem Platindeckel zu Asche, und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Wenn das Chlorsilber nicht vollkommen durch's Trocknen von aller Feuchtigkeit befreit worden ist, so sprützt es beim Schmelzen, wodurch ein Verlust verursacht wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Silberoxyds oder des Silbers.

Durch Chlorwasserstoffsäure kann man das Silberoxyd nicht nur vollständig aus einer Auflösung niederschlagen, sondern auch von allen den Oxyden trennen, die bisher abgehandelt worden sind; denn alle Metalle dieser Oxyde bilden Verbindungen mit Chlor, die auflöslich im Wasser sind. Selbst Bleioxyd kann vom Silberoxyd sehr gut durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; es ist dann aber gut, die Auflösung vor dem Zusatz

der Chlorwasserstoffsäure mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil das Chlorblei im Wasser schwerlöslich ist.

Das Silberoxyd kann aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, und aus einer ammoniakalischen Auflösung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium vollständig niedergeschlagen werden. Man pflegt indessen auf diese Weise das Silberoxyd nur niederzuschlagen, wenn es von Substanzen getrennt werden soll, von denen erst weiter unten die Rede sein kann, obgleich es sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans, so wie von den Erden und Alkalien in sauren Auflösungen getrennt werden kann. Man kann das durch Schwefelwasserstoffgas erhaltene Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum filtriren, trocknen und wägen, und daraus die Menge des Silbers berechnen. Glaubt man indessen, dafs neben dem Schwefelsilber noch Schwefel niedergefallen ist, wie dies der Fall ist, wenn Eisenoxyd in der Auflösung war, so digerirt man das Schwefelsilber mit dem Filtrum mit Salpetersäure so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist; darauf filtrirt man die Auflösung, und fällt aus ihr das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber. — Das durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällte Schwefelsilber mufs immer auf diese Weise behandelt werden.

Wenn man Legirungen von Silber und andern Metallen auf nassem Wege untersuchen will, so kann man dieselben entweder in Salpetersäure vollständig auflösen und aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure fällen, oder man kann gleich Königswasser anwenden; es bleibt alsdann nach der Verdünnung mit Wasser das Chlorsilber ungelöst zurück. Besser ist es indessen, die Metalle erst in Salpetersäure aufzulösen, und dann die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen. — Um den Gehalt an Silber in manchen Legirungen, namentlich wenn dasselbe mit Kupfer, mit Blei, oder

oder mit andern unedlen Metallen verbunden ist, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich allgemein einer Operation, die man Kupelliren nennt. Das Kupelliren besteht im Wesentlichen darin, dafs die unedlen Metalle, die mit dem Silber verbunden sind, sich in der Hitze, wenn atmosphärische Luft vollständigen Zutritt hat, oxydiren; es wird etwas Blei hinzugesetzt, welches sich gleichfalls oxydirt und dann mit den Oxyden der unedlen Metalle zu einer schmelzbaren Masse verbindet, die sich in die Poren der Kapelle einziehet, während das Silber regulinisch zurückbleibt und nach dem Erkälten quantitativ bestimmt werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten technischen Zwecke hinreichend genaues Resultat, obgleich sich etwas Silber mit den Oxyden der unedlen Metalle in die Kapelle einzieht. Die Menge der übrigen Metalle in der Legirung kann auf diese Weise nicht gefunden werden. Da diese Methode sehr genau und mit allen zu beachtenden Vorsichtsmaafsregeln in sehr vielen guten chemischen und technischen Lehrbüchern angegeben ist, so kann die umständliche Beschreibung derselben hier um so mehr übergangen werden, da sie, bei sehr genauen quantitativen Bestimmungen, nicht angewandt wird, weil sie der Ausscheidung des Silbers auf nassem Wege an Genauigkeit nachsteht.

XXIV. Quecksilber.

Das Quecksilber bestimmt man am besten bei quantitativen Analysen, wenn man es aus seinen Auflösungen reducirt. Als Reductionsmittel pafst am besten Zinnchlorür. Man kann zum Reduciren des Quecksilbers auch eine Auflösung von phosphorichter Säure, oder auch die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, anwenden. Da man aber das Zinnchlorür weit leichter in gröfseren Quantitäten als die phosphorichte Säure haben kann, so bedient man sich desselben

hierzu gewöhnlich. Es ist gleichgültig, ob in Auflösungen Quecksilber als Oxyd, als Oxydul oder als Chlorverbindung enthalten ist. In der Auflösung können auch freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure oder andere Säuren zugegen sein, nur darf sie keine Salpetersäure enthalten; befindet diese sich darin, so hat man noch besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten. Es ist indessen nicht einmal nöthig, dafs die zu analysirende quecksilberhaltige Substanz auflöslich im Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure ist; aus den unlöslichen Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen, so wie aus den unlöslichen Chlorquecksilberverbindungen u. s. w. kann durch Zinnchlorür das Quecksilber ebenfalls ganz vollkommen regulinisch dargestellt werden. Die Methoden, nach welchen man dabei verfährt, sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiefst man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dafs sie dadurch vollkommen klar geworden ist. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und läfst Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu grofsen Kugeln. Nach dem Erkalten giefst man die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab; darauf wäscht man diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den gröfsten Theil des über

dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist. — Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkügelchen nicht zu gröfsern Kugeln vereinigen, so gieſst man die Flüssigkeit von ihm ab und kocht ihn wenige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich gröfsere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, dafs Schichten von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man mufs diese dann durch Schwenken der Flüssigkeit zu benetzen suchen, wodurch sie zu Boden fallen. Die vom reducirten Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten, so wie das Waschwasser, müssen in ein Glas gegossen werden. Oft senken sich aus ihnen Spuren von reducirtem Quecksilber, die in der Flüssigkeit suspendirt geblieben sind; diese werden dann noch sorgfältig zu der Hauptmasse des Quecksilbers hinzugefügt.

Ist Quecksilber in einer verdünnten Auflösung enthalten, so macht man diese mit Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt dann eine, durch Chlorwasserstoffsäure klar gemachte, Auflösung von Zinnchlorür hinzu; darauf kocht man das Ganze wenige Minuten. In diesem Falle geht das reducirte Quecksilber selten zu grofsen Kugeln zusammen, und bildet nur einen schwarzen Niederschlag. Man trennt die klare Flüssigkeit vom Quecksilber, übergiefst dies mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und erwärmt es damit; es bilden sich dann sogleich grofse Quecksilberkugeln. Man mufs den schwarzen Niederschlag nicht über 24 Stunden stehen lassen, denn später erhält man durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure keine grofse Quecksilberkugeln. Eine kleine Quantität vom gebildeten Zinnoxyd, das mit dem Quecksilber zugleich niederfällt, bewirkt es vorzüglich, dafs in einer

verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich grofse Kugeln entstehen; es wird diese zwar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, dafs man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, mufs das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf gielst man eine Auflösung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist. Befindet sich eine bedeutende Menge von Salpetersäure in der Flüssigkeit, so erhält man, selbst bei grofser Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer; nur wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauch des Zinnchlorürs. Man erhält hiermit leichter grofse Quecksilberkugeln; auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure gleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaafs derselben hinzugesetzt wird, denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure. Auch aus diesem Grunde würde die Anwendung der phosphorichten Säure der des Zinnchlorürs vorzuziehen sein, wenn man sich diese Säure nur eben so leicht wie das Zinnchlorür in grofsen Quantitäten verschaffen könnte.

Durch Reduction bestimmt man die Menge des Quecksilbers in einer zu untersuchenden Substanz am besten und genauesten. Andere Methoden erfüllen nur sehr unvollkommen diesen Zweck. Das Oxyd kann z. B. aus Auflösungen durch Alkalien nicht ganz vollständig gefällt werden. — Man bestimmt oft die Menge des Quecksilbers in einer Substanz, indem man es von den andern Bestandtheilen abdestillirt. Diese Methode erfodert indessen sehr viele Vorsicht, und giebt selbst bei der gröfsten Behutsamkeit nicht so genaue Resultate, wie die Reduction vermittelst Zinnchlorür. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die quecksilberhaltige Substanz wird in einer kleinen Retorte gewogen, und dann, wenn das Quecksilber darin als Oxyd, oder als Sauerstoffsalz oder Schwefelmetall enthalten ist, mit kohlensaurem Kali oder mit reinem Kalke gemengt. Das Kali greift zu sehr das Glas an, weshalb Kalk vorzuziehen ist; am besten ist es aber, Kalk und Kali gemeinschaftlich anzuwenden, wobei indessen berücksichtigt werden mufs, ob noch andere Bestandtheile im Rückstande quantitativ bestimmt werden sollen. Man zieht darauf den Hals der Retorte zu einer feinen Röhre aus, die indessen nicht zu dünne sein darf; darauf leitet man ihn in eine kleine Vorlage, die so viel Wasser enthält, dafs die Mündung des Retortenhalses dicht über die Oberfläche desselben reicht. Würde man den Retortenhals etwas unter Wasser bringen, so könnte dies leicht in die Retorte steigen, wenn die Hitze beim Destilliren auch nur auf einen Augenblick gemildert würde. Ist die Retorte sehr klein, so kann die Destillation über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; besser ist es indessen, einen kleinen Ofen anzuwenden, doch mufs man dann Sorge tragen, keine so starke Hitze zu geben, bei welcher das Glas weich wird oder gar schmilzt. Das destillirte Quecksilber sammelt sich auf dem Boden der Vorlage unter dem Wasser. Hat man während der Operation die Vorlage auch noch von Aufsen

kalt gehalten, so braucht man nicht zu befürchten, dafs eine wägbare Menge Quecksilber als Dampf verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei der Kugel ab, und spült die Quecksilberkügelchen, die noch im Retortenhalse sitzen, mit Wasser in die Vorlage. Das Quecksilber wird darauf an der Luft getrocknet und gewogen. — War die Quecksilberverbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür, so ereignet es sich fast immer, dafs durch die Hitze ein Theil davon verflüchtigt wird, ehe noch die alkalische Substanz die Zersetzung bewirken konnte, besonders wenn sie nur unvollkommen damit gemengt ist. In diesen Fällen ist es gut, die quecksilberhaltige Substanz, wenn sie mit dem Alkali gemengt war, mit Wasser stark zu befeuchten und etwas stehen zu lassen. Es entsteht dadurch eine Zersetzung, und Quecksilberoxyd scheidet sich aus; dieses wird schon durch die Hitze allein in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Man braucht dies nicht zu befürchten, wenn das Quecksilber als Oxyd oder als Schwefelmetall in der Substanz enthalten ist. — Es ist schon oben bemerkt worden, dafs durch Destillation des Quecksilbers die Menge desselben in einer Substanz nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt werden kann, wie durch Reduction.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, dafs man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur beim Zutritt der Luft verändert, so mufs das Glühen in einer kleinen Retorte

geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Das Quecksilber kann aus seinen Auflösungen, es mag nun darin als Oxyd, Oxydul oder Chlorquecksilber enthalten sein, vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, wenn auch die Auflösung sauer ist. Hierdurch kann man die Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie von den Erden und Alkalien, trennen, weil diese durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung nicht gefällt werden können. In den Oxydulauflösungen entsteht sogleich ein Niederschlag von Schwefelquecksilber, in den Oxyd- und Chloridauflösungen hingegen bildet sich reines, schwarzes Schwefelquecksilber erst nach längerem Strömen des Schwefelwasserstoffgases; im Anfange entstehen Verbindungen des Quecksilbersalzes mit Schwefelquecksilber von weifser Farbe, die durch mehr Schwefelwasserstoffgas vollständig in Schwefelquecksilber verwandelt werden. Weifs man gewifs, dafs in der Auflösung nur Oxyd oder Chlorid, und nicht auch Oxydul vorhanden war, so kann man wohl aus der Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers die Menge des Quecksilbers berechnen; es darf aber auch in diesem Falle nicht Eisenoxyd in der Auflösung vorhanden sein, denn dadurch wird bewirkt, dafs Schwefel sich mit dem Schwefelquecksilber ausscheidet. Das erhaltene Schwefelquecksilber wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei sehr gelinder Wärme so lange getrocknet, bis es bei wiederholten Wägungen nichts an Gewicht verliert. Das Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, das aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, kann nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt werden, weil schon bei sehr gelinder Hitze ein Theil davon sich in Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel und in Quecksilber zersetzen kann. Da nun das reguliniſche Quecksilber schon bei sehr gelinder Hitze merk-

lich flüchtig ist, so verliert der Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel beim Trocknen immer an Gewicht, wenn man auch dazu nur sehr gelinde Wärme anwendet.

Weifs man nicht mit völliger Sicherheit, dafs man durch Schwefelwasserstoffgas reines Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel erhalten hat, oder will man nicht aus dem Gewichte desselben die Menge des Quecksilbers bestimmen, so mufs das erhaltene Schwefelquecksilber noch ferner untersucht werden. Die beste Methode, welche man dann befolgen kann, ist folgende: Das Schwefelquecksilber wird auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papiere gesammelt und ausgesüfst; darauf bringt man es feucht mit dem Filtrum in eine ziemlich grofse Flasche, die zwar eine etwas weite Mündung haben mufs, aber doch mit einem gläsernen Stöpsel mufs verschlossen werden können. Hierin übergiefst man es mit nur wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so dafs ungefähr die Flasche bis zum zwölften Theil ihres Volumens damit angefüllt ist. Alsdann leitet man einen langsamen Strom von Chlor durch die Flüssigkeit, wodurch nach und nach das Schwefelquecksilber vollständig zersetzt wird. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Chlor, und bildet damit Quecksilberchlorid, das von der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, ein anderer Theil desselben aber ungelöst bleibt und sich erst dann gänzlich auflösen würde, wenn man noch längere Zeit das Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen liefse. Man hört indessen mit der Chlorentwickelung auf, wenn der ungelöste Schwefel eine gelbe Farbe erhalten hat; man nimmt das Gasleitungsrohr aus der Flasche, spült es sorgfältig mit Wasser ab und setzt das Gefäfs einer sehr gelinden Digestionswärme aus, wodurch das freie Chlor verschwindet. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit vom Schwefel ab, süfst diesen aus,

und reducirt aus der filtrirten Auflösung das Quecksilber durch Zinnchlorür.

Man kann diese Methode auch anwenden, wenn in einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit sehr viel Salpetersäure enthalten ist, wodurch, wie schon oben angeführt worden, die unmittelbare Bestimmung durch Zinnchlorür ungenau wird. Man leitet dann durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, und behandelt das erhaltene Schwefelquecksilber auf die eben angeführte Weise.

Auch aus neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten kann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der Kälte durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällen, ohne dafs durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels in der Kälte Schwefelquecksilber aufgelöst wird. Es ist indessen gut, das auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber durch Chlor in Quecksilberchlorid zu verwandeln, und dieses durch Zinnchlorür zu reduciren, um die Menge des Quecksilbers zu bestimmen; aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers den Gehalt an Quecksilber zu berechnen, giebt ein weniger genaues Resultat.

Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch blofs das Silberoxyd gefällt wird. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber entweder unmittelbar durch Zinnchlorür, oder man behandelt die Flüssigkeit, wenn zu viel Salpetersäure vorhanden ist, zuerst mit Schwefelwasserstoffgas. — Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so mufs das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den meisten Fällen dadurch, dafs man die trockne Substanz, oder die Auflösung derselben mit Salpetersäure heifs digerirt.

Vom Kupferoxyde werden die Quecksilberoxyde am besten auf folgende Weise getrennt: Man fällt aus der verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber.

War das Quecksilber als Oxydul vorhanden, so ist es gut, dieses vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas in Oxyd zu verwandeln. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgesüfst, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum unter der Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge des Schwefelkupfers, die nicht zu vermeiden ist, wenn die feuchten Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft getrocknet werden. — Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man nun eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne einer Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zum Versuche angewandt wird. Man entwickelt nun Chlor, und leitet dies über die Schwefelmetalle; es wird hierzu ganz derselbe Apparat angewandt, der pag. 214. abgebildet und beschrieben ist, doch mufs man in die Flasche *a* statt des Chlornatriums ein Gemenge von Chlornatrium und Braunstein legen, aus welchem Chlorgas entwickelt wird, wenn man nach und nach durch den Trichter *b* concentrirte Schwefelsäure, die mit ungefähr einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, in die Flasche giefst. Durch das Chlorcalcium der Röhre *d* wird das Chlorgas vollständig von aller Feuchtigkeit befreit. Wenn der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr mäfsig. Es entwickelt sich zuerst Chlorschwefel, der in die Flasche herabfliefst und durch's Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet.

Die Metalle verbinden sich ebenfalls mit dem Chlor, und das flüchtige Quecksilberchlorid kann vollständig durch bloſse Erwärmung vom Chlorkupfer getrennt werden. Es sublimiren sich nicht weit von dem rechten Winkel der Glasröhre spieſsige Krystalle, die aus Quecksilberchlorid bestehen, und eine Glasröhre von sehr geringem Durchmesser bald verstopfen würden; man sucht sie durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter von der Kugel *e* abzutreiben, und hört, wenn sich keine neue Krystalle mehr sublimiren, mit der Erwärmung der Glaskugel *e* auf. Nach dem völligen Erkalten derselben schneidet man mit einer Feile den Theil der Glasröhre ab, in welchem sich sublimirte Krystalle befinden; diese spült man dann mit Wasser in die Flasche und löst sie in der darin befindlichen Flüssigkeit auf. Darauf verschlieſst man die Flasche mit dem Glasstöpsel und stellt sie an einen mäſsig erwärmten Ort; nach dem Erkalten wird der ungelöste Schwefel von der Flüssigkeit abfiltrirt. Wenn man zu lange das Chlorgas entwickelt hat, ist manchmal aller Schwefel aufgelöst und in Schwefelsäure verwandelt worden. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird, wenn sie nach freiem Chlor riecht, so lange beim Zutritt der Luft erwärmt, bis sie geruchlos wird; darauf fällt man aus ihr das Quecksilber durch eine Auflösung von Zinnchlorür. — In der Kugel *e* ist nur das Chlorkupfer enthalten; man kann aus dem Gewichte desselben nicht den Gehalt an Kupfer berechnen, weil es eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür nach unbestimmten Verhältnissen ist. Je gröſser die Hitze beim Erwärmen der Kugel gewesen ist, desto gröſser ist die Menge des Kupferchlorürs. Man taucht die Glasröhre mit der Kugel *e* in Wasser, zu welchem Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist; es scheidet sich dann zuerst Kupferchlorür ab, doch wird es beim Zutritt der Luft und bei der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bald in Kupferchlorid verwandelt und aufgelöst, wenn man die Flüssigkeit er-

wärmt. Zu dieser Auflösung setzt man nun eine Auflösung von caustischem Kali, wodurch beim Erwärmen das Kupferoxyd vollständig gefällt wird.

Auf diese Weise erfährt man den Gehalt an Quecksilber und an Kupfer in der Menge der Schwefelmetalle, die zum Versuche angewandt worden ist; man berechnet danach die Menge beider Metalle in der ganzen Quantität der Schwefelmetalle, die auf einem gewogenen Filtrum gesammelt wurde.

Auf eine einfachere Weise kann man in Auflösungen Kupferoxyd von Quecksilberoxyden auf die Weise trennen, dafs man beide als Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas fällt, diese an einem mäfsig erwärmten Ort trocknet, und nun in einer Retorte das Schwefelquecksilber und einen Theil Schwefel vom Schwefelkupfer durch Glühen verjagt, wobei Schwefelkupfer im Minimum von Schwefel zurückbleibt, das, wenn es so viel wie möglich beim Ausschlufs der Luft erkaltet ist, gewogen und aus ihm die Menge von Kupfer berechnet wird. Die Menge des Schwefelquecksilbers ist in diesem Falle aber schwer zu bestimmen, weshalb die andere Methode, obgleich sie weniger einfach ist, doch vorgezogen werden mufs.

Auf dieselbe Weise, wie das Kupferoxyd, kann auch das Bleioxyd von den Quecksilberoxyden getrennt werden; es ist diese Methode unstreitig der vorzuziehen, nach welcher das Bleioxyd durch Schwefelsäure von den Quecksilberoxyden getrennt wird. Hat man die Oxyde dieser beiden Metalle aus der verdünnten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so braucht man den erhaltenen Niederschlag nicht im luftleeren Raume zu trocknen; es kann dies beim Zutritt der Luft geschehen, weil Schwefelblei und Schwefelquecksilber sich nicht an der Luft oxydiren, was beim Schwefelkupfer der Fall ist. Bei der Zersetzung des Schwefelbleies und Schwefelquecksilbers durch Chlor mufs man darauf sehen, dafs die Kugel *e* nur sehr gelinde erwärmt wird, weil durch zu starke Hitze

etwas Chlorblei mit dem Quecksilberchlorid verflüchtigt werden könnte. Man kann schon aus dem Gewichte des gebildeten Chlorbleies die Menge des Bleioxyds in der untersuchten Verbindung bestimmen, was beim Chlorkupfer nicht angeht. Es wird der Theil der Glasröhre abgeschnitten, in welchem sich das Quecksilberchlorid sublimirt hat; darauf wägt man die Kugel *e* mit dem darin befindlichen Chlorblei, löst alsdann dieses auf, und wägt die getrocknete leere Glaskugel wieder, um so das Gewicht des Chlorbleies zu erfahren, woraus man das des Bleioxyds berechnet.

Hat man eine trockne Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann die Analyse noch auf eine leichtere Weise ausgeführt werden. Man übergiefst die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man verdampft darauf bei sehr gelinder Wärme die überschüssige Chlorwasserstoffsäure, und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das Quecksilberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurückläfst. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, mit Alkohol ausgesüfst, darauf getrocknet und gewogen. Die alkoholische Auflösung des Quecksilberchlorids vermischt man mit Wasser, dunstet den Alkohol bei sehr gelinder Wärme ab, und fällt dann das Quecksilber durch Zinnchlorür. — Wenn Bleioxyd und Quecksilberoxyd in einer Auflösung mit einer Säure verbunden sind, die sich durch Chlorwasserstoffsäure austreiben läfst, so kann diese Methode ebenfalls angewandt werden. Man versetzt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft diese völlig und behandelt den Rückstand mit Alkohol.

Es ist keine sichere Methode, um Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd von den Quecksilberoxyden, oder me-

tallisches Wismuth und Cadmium vom Quecksilber genau zu trennen, bekannt. Da diese beiden Oxyde durch Zinnchlorür und phosphorichte Säure nicht reducirt werden, so könnte man auf diese Weise in der zu analysirenden Substanz das Quecksilberoxyd bestimmen. Phosphorichte Säure ist in diesen Fällen dem Zinnchlorür vorzuziehen, weil man aus der vom reducirten Quecksilber getrennten Flüssigkeit das Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und auf eine Weise bestimmen kann, die im Vorhergehenden angegeben ist.

Sind in einer Auflösung Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugleich enthalten, und sollen die Mengen von beiden bestimmt werden, so setzt man zu der Flüssigkeit, die aber, vorzüglich wenn sie sauer ist, mit vielem Wasser verdünnt werden mufs, Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür gefällt wird. Man wägt dieses auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es bei höchst gelinder Wärme so lange, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt, wägt es und berechnet daraus die Menge des Quecksilberoxyduls. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds. — Beim Fällen des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man mufs ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber mufs man die Anwendung der Wärme vermeiden, weil dann schon Chlorwasserstoffsäure allein Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umwandeln kann, indem sich dabei regulinisches Quecksilber abscheidet.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber reducirt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

XXV. Rhodium.

Das Rhodium, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., B. XIII. pag. 454.), am besten auf die Weise bestimmt, dafs man die Auflösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschufs versetzt, die Flüssigkeit eintrocknet und die trockne Masse in einem Platintiegel glüht. Nach Auflösung derselben bleibt Rhodiumoxyd zurück, welches man auf ein Filtrum bringt und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser wäscht; es wird mit dem Filtrum geglüht und durch Wasserstoffgas reducirt, wodurch es sich leicht reduciren läfst. Das erhaltene Metall wird gewogen. Diese Reduction durch Wasserstoffgas kann auf dieselbe Weise wie die des Kobaltoxydes geschehen, welche pag. 219. beschrieben worden ist. Sie wird so leicht bewirkt, dafs es kaum nothwendig ist, Wärme dabei anzuwenden.

Es ist schwer, das Rhodium in seinen Auflösungen von andern Metallen zu scheiden, da es durch Schwefel-

wasserstoffgas nicht vollständig, sondern nur gröfstentheils gefällt wird. In der Natur kömmt es mit nur wenigen von den Substanzen, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, verbunden vor; es ist daher nicht nöthig, hier anzugeben, wie es von allen getrennt wird. — Das Rhodium findet sich nur in den Platinerzen; wie es von den Metallen derselben zu trennen ist, wird weiter unten beim Platin gezeigt werden.

In neuern Zeiten hat man das Rhodium angewandt, um es in kleinen Mengen anderen Metallen, namentlich dem Stahl, zuzusetzen. Da das metallische Rhodium selbst in Königswasser unlöslich ist, so könnte man es durch einfache Säuren von andern Metallen trennen; doch in Legirungen ist das Rhodium sehr oft in einem solchen Zustande, dafs es selbst von einfachen Säuren zugleich mit den andern Metallen aufgelöst wird, und in manchen Fällen wieder verhindert, dafs diese vollständig dadurch aufgelöst werden. Um es leicht aufzulösen, bedient man sich, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. XIII., pag. 452.), des zweifach schwefelsauren Kali's, mit welchem man es zusammenschmilzt. Das Rhodium wird darin beim Glühen unter Entwickelung von schwefllichter Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam und erfordert, dafs der Platintiegel, während des Schmelzens, mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt werde, damit der Ueberschufs von Säure nicht leicht fortrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt; dann zieht man das Salz mit kochendem Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit einer neuen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hellgelb gefärbt, je nachdem der Metallgehalt desselben mehr oder weniger bedeutend ist.

Von

Von kaltem Wasser wird es langsam, hingegen von heifsem leicht aufgelöst; die Lösung ist gelb. — So lange noch das Salz Farbe annimmt, mufs die Umschmelzung wiederholt werden. Um nicht bei Analysen zu grofse Mengen von zweifach schwefelsaurem Kali gebrauchen zu müssen, kann man, wenn dasselbe den gröfsten Theil seiner freien Säure verloren zu haben scheint, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzusetzen, das Ganze dann vorsichtig so lange erhitzen, bis das Wasser der Säure verjagt ist, und dann die Schmelzung fortsetzen. Das Ungelöste mufs allemal so oft umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farbenlosigkeit des Flusses überzeugt hat, dafs das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt. — Hierdurch kann man das Rhodium von Metallen, die mit ihm verbunden vorkommen und vom zweifach schwefelsauren Kali nicht angegriffen werden, trennen.

Ist in einer Auflösung Rhodium und Kupfer enthalten, so trennt man diese, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man gieſst die Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Alsdann verschliefst man die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen; das Schwefelkupfer ist dann vollständig, und das Schwefelrhodium gröfstentheils gefällt. Die Flüssigkeit filtrirt man, und erhält noch aus ihr, durch Erwärmung und Abdampfung, Schwefelrhodium, welches zu den andern Schwefelmetallen hinzugefügt wird. Diese werden dann im noch feuchten Zustande im Platintiegel geröstet, so lange noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure; es färbt sich diese grün, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd auflöst, während Rhodiumoxyd ungelöst zurückbleibt. Aus der Auflösung fällt man durch caustisches Kali das Kupferoxyd. — In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit ist noch

etwas Rhodium enthalten. Man erhält es, nachdem die Auflösung durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit worden ist, durch kohlensaures Natron auf die oben beschriebene Weise. Das erhaltene Rhodiumoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas und wägt das metallische Rhodium.

Das Rhodium kann, aufser mit Kupfer, noch mit Eisen verbunden vorkommen, von welchem man es, nach Berzelius, auf folgende Weise trennt: Aus der sauren Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas den gröfsten Theil des Rhodiums als Schwefelrhodium; dieses röstet man, und verwandelt es dadurch in Rhodiumoxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert wird. Man fällt dieses durch caustisches Ammoniak, wäscht, glüht und wägt es. Das erhaltene Eisenoxyd enthält noch Rhodium, und zwar in solchem Zustande, dafs es mit dem Eisenoxyd von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Das Eisenoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas, und löst das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die zuletzt erwärmt werden mufs, auf. Es bleibt alsdann die geringe Menge des Rhodiums in einem noch nicht ausgemittelten Zustande zurück, doch verwandelt es sich beim Glühen an offner Luft in Rhodiumoxyd. Man zieht das Gewicht desselben von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet daraus die Menge des Eisens. — Die mit caustischem Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch etwas Rhodium. Man erhält dies, wenn man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt, bis zur Trocknifs abdampft, den Rückstand glüht und mit heifsem Wasser behandelt; es bleibt dann Rhodiumoxyd ungelöst zurück. Die erhaltenen Mengen von Rhodiumoxyd werden vereinigt und mit Wasserstoffgas reducirt.

Ist Rhodium als Chlorid mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ

geschieden werden, so geschieht dies, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., B. XIII. pag. 439.), sehr leicht auf folgende Weise: Man bringt eine gewogene Menge der Chlormetalle in einen solchen Apparat, wie pag. 219. abgebildet ist, und erhitzt sie, während man so lange Wasserstoffgas darüber leitet, bis sich keine weifse Nebel mehr bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats, wo das Wasserstoffgas ausströmt, gehalten wird. Man wägt darauf die Glaskugel, in welcher das zu untersuchende Salz gelegen hat, löst dies in Wasser auf, filtrirt das reducirte Rhodium, trocknet es, glüht es in einem Strome von Wasserstoffgas und wägt es. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs verdunstet, erhitzt und gewogen.

XXVI. Palladium.

Das Palladium kann aus seinen Auflösungen, nach Wollaston, am besten durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid gefällt werden. Ist in der Auflösung nur wenig Palladium enthalten, so zeigt sich die Fällung durch Quecksilbercyanid nicht sogleich; die Flüssigkeit trübt sich erst nach einer Weile, und giebt einen hellgelben, nach dem Trocknen graugelb werdenden Niederschlag. Dieser wird geglüht; es bleibt metallisches Palladium zurück, dessen Menge bestimmt wird. Beim Glühen läuft zwar das Palladium blau an, doch erhält es dadurch keine wahrnehmbare Gewichtszunahme. — Es ist hierbei nöthig, dafs man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Natron neutralisirt.

Das Palladium läfst sich aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch man es vom Eisen und andern Metallen, welche aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, leicht trennen kann. Das gebildete Schwefelpalladium wird durch Rösten in basisch schwefelsaures Palla-

diumoxyd umgeändert und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; man neutralisirt diese Lösung mit Natron, und fällt aus ihr durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium, das geglüht wird.

Theils durch Schwefelwasserstoffgas, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, kann man das Palladium aus Auflösungen von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kömmt es zusammen im rohen Platin vor, und kann davon, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. XIII. pag. 561.), auf folgende Weise getrennt werden: Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht mit dem Filtrum, so lange sich noch schweflichte Säure entwickelt. Hierdurch verwandeln sie sich in basisch schwefelsaure Oxyde, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Lösung wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf bis zur Trocknifs verdunstet; man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze werden durch Alkohol von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, bleibt zurück; es wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Darauf trocknet man es und wägt es; es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indessen den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat. — Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indessen ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und die Salzmasse in Wasser aufgelöst; darauf fällt man durch

caustisches Kali das Kupferoxyd und bestimmt die Menge desselben.

Ist Palladium als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie Rhodiumchlorid von alkalischen Chlormetallen getrennt wird (pag. 275.). Das reducirte Palladium kann indessen an der Luft, und braucht nicht in Wasserstoffgas geglüht zu werden.

XXVII. Iridium.

Das Iridium kann man auf folgende Weise aus seinen Auflösungen fällen, und zugleich von fast allen andern Metalloxyden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist, trennen. Man concentrirt die Auflösung desselben, versetzt sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium, und fügt dann sehr starken Alkohol hinzu, so dafs die Flüssigkeit ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens kömmt. Es wird hierdurch in Alkohol unlösliches Kalium- oder Ammoniumiridiumchlorid gefällt und ganz vollständig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs von Chlorkalium enthält. Man wäscht es mit Weingeist aus. Will man in dem gebildeten Doppelsalze das Iridium bestimmen, und ist dies durch Chlorkalium gefällt worden, so behandelt man es mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es beim Kaliumrhodiumchlorid geschieht (pag. 275.). Ist das Doppelsalz durch Chlorammonium gefällt, so bleibt dabei gleich metallisches Iridium zurück, dessen Menge man bestimmt; es entweichen Chlorammonium und Chlorwasserstoffgas.

Das Iridium kann aus seinen Auflösungen, wenn diese sauer gemacht worden sind, vollkommen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Es bilden sich hierbei Schwefelungsstufen des Iridiums, die den Oxydationsgra-

den desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig denen, welche man vom Platin, Palladium und Rhodium erhält. Sie werden beim Trocknen nicht sauer. Man kann durch Schwefelwasserstoffgas leicht Iridium von Substanzen trennen, die in einer sauren Auflösung nicht dadurch gefällt werden. Das gebildete Schwefeliridium löst sich in kalter Salpetersäure ohne Rückhalt auf, und kann aus dieser Auflösung, wenn sie concentrirt ist, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, oder Chlorammonium und Alkohol gefällt werden.

Da sich Schwefeliridium auch in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium auflöst, so könnte es dadurch von mehreren Metalloxyden getrennt werden, deren Schwefelverbindungen darin unlöslich sind. Aus einer solchen Auflösung durch eine Säure gefällt, ist das Schwefeliridium, nach Berzelius, bis zu einem gewissen Grade mit rothbrauner Farbe in Wasser löslich, so dafs das Waschwasser, nachdem die Säure durchgegangen ist, stark gefärbt wird. Ein grofser Ueberschufs an Säure hindert indessen die Löslichkeit des Iridiums, und daher scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in dem Maafse, als die Säure concentrirter wird, das Aufgelöste wieder ab, obgleich nicht Alles gefällt wird. Eine kleine Quantität von Salpetersäure in der Flüssigkeit oxydirt beim Verdunsten das Schwefeliridium dann zu schwefelsaurem Iridiumoxyd.

XXVIII. Osmium.

Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxydes mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. — Befindet es sich in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und kann diese durch Königswasser vollständig aufgelöst werden, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, die

mit einer Vorlage versehen ist; wird darauf die Säure sorgfältig abdestillirt, während die Vorlage abgekühlt wird, so ist nach der Operation die ganze Menge des Osmiums in dem Destillate der Vorlage enthalten. Man kann die Menge desselben auf verschiedene Weise bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. XIII. pag. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem andern Alkali so zu sättigen, dafs die Säure noch etwas vorwaltet. Man gießt die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaafs vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und läfst sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält, und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Ist aber die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, dafs sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt dies in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und läfst Wasserstoffgas darüber streichen. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Queck-

silberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses schwarzes Pulver zurückbleibt, welches zwar so nicht metallisch aussieht, aber einen metallischen Strich annimmt, wenn man darauf drückt. Man bestimmt das Gewicht desselben. — In der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit ist noch etwas Osmium enthalten. Durch längere Digestion mit Quecksilber kann das Osmium zwar ausgefällt werden, doch geht dies nur sehr langsam. Statt dessen ist es besser, die Säure mit Ammoniak zu sättigen, die Flüssigkeit zur Trocknifs abzudunsten und die Masse in einer Retorte zu erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Chlorammonium als ein Doppelsalz verflüchtigt.

Durch die Flüchtigkeit seines Oxydes kann das Osmium sehr leicht von den andern Metallen, mit denen es verbunden vorkömmt, bei der Auflösung getrennt werden, ausgenommen von dem Iridium, mit welchem es eine eigne natürliche Legirung bildet. Diese beiden Metalle halten mit einer Festigkeit zusammen, über die man sich mit Recht verwundern mufs.

Die höchst schwierige Analyse dieser Verbindung geschieht am besten nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, B. XIII. pag. 464.). Man mufs zuerst damit anfangen, sie zu pulvern. Sie bildet mehr oder weniger grofse Körnchen, die sehr hart sind und viele Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstofsen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läfst. Am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so grofs, dafs, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstöfst sie erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, dafs sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen läfst. Wenn sie einmal zerstofsen sind, geht das Zerrei-

ben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird. Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man gieſst die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen und daher wasserfrei ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte im Anfange sehr gelinde, und sieht darauf, daſs die Gasentwickelung nicht zu heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weiſsgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, läſst man die Retorte erkalten. Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so daſs sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und destillirt, wobei man die Fugen wohl verkleben und die Vorlage gut abkühlen muſs. Der ungelöste Theil wird ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer Portion Osmium enthält. Man muſs hierbei das Klare von dem Ungelösten deshalb absondern, um das Aufstoſsen beim Kochen zu verhindern, wobei leicht eine Portion der Iridiumauflösung in die Vorlage getrieben werden kann. Man darf die alkalische Lösung nicht durch Papier filtriren, weil sie von diesem theilweise

desoxydirt wird; es wird dann das Papier durch Iridiumoxydul grün gefärbt, und die Lösung geht ungemein schwer durch's Filtrum. Die Salpetersäure wird in überschüssiger Menge zugesetzt, damit sie die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstöre, und dieses Metall in sein flüchtiges Oxyd verwandle. — Das, was in beiden Retorten nach der Destillation zurückbleibt, wird filtrirt, mit Chlorkalium versetzt und zur Verjagung der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure eingetrocknet. Die trockne Salzmasse vermischt man gut mit kohlensaurem Natron, erhitzt sie in einer Retorte auf die vorige Weise, und fängt das etwa entweichende Osmiumoxyd auf; hierauf löst man das Salz im Wasser, wobei das Iridiumoxyd zurückbleibt. Zuweilen enthält es etwas Rhodium, welches man dann durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali auf die Weise auszieht, wie dies oben pag. 272. gezeigt worden ist.

Nach allen diesen Operationen hält das Iridium dennoch eine Portion Osmium zurück, welche ihm sehr hartnäckig anhängt. Man kann es hiervon trennen, wenn man beide mit Wasserstoffgas bei einer sehr gelinden Hitze reducirt, und alsdann an offner Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als man noch den Geruch von Osmiumoxyd verspürt. Man mufs dabei das Iridium mehrere Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weifsgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr. — Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammengiefst, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalles, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede,

wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurück bleiben, findet man noch aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweifsen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, nach Berzelius, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich, doch aber auf eine solche Weise damit gemengt sind, dafs sie nicht abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, von Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durch's Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die so eben beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so dafs alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mengung gielst man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären mufs; das Aufgelöste wird abgegossen. Man behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Wasser, und gielst dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwas-

serstoffsäure, erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden. — Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurück geblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weifses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

Um zu sehen, ob das erhaltene Iridium ganz frei von Osmium sei, ist zwar der Geruch des Osmiumoxydes, der entsteht, wenn das Iridium beim Zutritt der Luft geglüht wird, ein sehr empfindliches Reagenz; man hat indessen, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. XIII. pag. 544.), ein noch empfindlicheres und bequemeres, nämlich die Wirkung des gasförmigen Osmiumoxydes auf die Weingeistflamme. Legt man auch nur ein ganz kleines Stückchen reines Osmium auf ein Platinblech nahe an den Rand, und bringt diesen in die Weingeistflamme, so dafs das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf

einmal leuchtend, gleich als wenn reines ölbildendes Gas verbrennt. Erhitzt man auf dieselbe Weise Iridium, das Spuren von Osmium enthält, so sieht man deutlich, wie die Flamme auf einen Augenblick leuchtend wird, obgleich nicht so auffallend, wie beim reinen Osmium; es hört das Leuchten auch bald auf, nicht, weil alles Osmium schon fortgegangen ist, sondern weil beide sich zu einer feuerfesten Verbindung oxydiren, welche keiner höhern Oxydirung fähig ist. Schiebt man nun das Platinblech so weit in die Flamme, dafs das Metall in den innern, nicht mehr brennenden Theil derselben gelangt, so wird dasselbe reducirt; es entzündet sich dann wieder am Rande der äufsern Flamme, glüht einen Augenblick und macht die Flamme leuchtend. Darauf kann man es wieder zum Weifsglühen erhitzen, ohne dafs ein Osmiumgeruch entsteht, und ohne dafs es sonst verändert wird. Nach einer neuen Reduction stellt sich dieselbe Erscheinung wieder ein, und sie ist noch ganz deutlich, wenn man beim Erhitzen des reducirten Metalles die Bildung des Osmiumoxydes durch den Geruch nicht mehr mit Deutlichkeit wahrnehmen kann.

XXIX. Platin.

Aus seinen Auflösungen kann das Platin regulinisch durch sehr viele reducirende Substanzen niedergeschlagen werden. Am besten geschieht dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung; das gefällte Platin ist quecksilberhaltig, es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Die beste Methode, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorammonium, und fügt so viel Alkohol hinzu, dafs das gebildete Ammoniumplatinchlorid sich vollkommen niederschlägt. Dies süfst

man nun mit Spiritus aus. Aus dem Gewichte desselben kann nicht leicht die Quantität des Platins bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorammonium gemengt sein kann; es wird daher geglüht, wodurch regulinisches Platin in einem porösen Zustand zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird. Beim Glühen mufs man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Am besten ist es, das Glühen in einer kleinen gewogenen Retorte vorzunehmen, deren Hals ausgezogen wird, wenn man das Ammoniumplatinchlorid hinein geschüttet, und durch eine zweite Wägung die genommene Menge der Verbindung bestimmt hat. Man mufs indessen hierbei den Hals nicht zu einer zu feinen Röhre ausziehen, weil das sublimirende Chlorammonium diese verstopfen könnte, und so eine Explosion verursachen würde. Beim Erhitzen der Retorte darf im Anfange nur eine schwache Hitze gegeben werden, die man nur allmälig bis zum Glühen verstärkt. Mit einer kleinen Spirituslampe mufs man während des Glühens der Retorte das sublimirte Chlorammonium so viel wie möglich aus dem Halse der Retorte fortzutreiben suchen. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals ab, bespült ihn mit Wasser, trocknet ihn und wägt ihn mit der Retorte. — Man kann auf dieselbe Weise das Platin auch durch Chlorkalium fällen, Alkohol hinzufügen und den Niederschlag mit Spiritus auswaschen. Es läfst sich dieser weit leichter ohne Verlust glühen; er wird dadurch in eine Mengung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Wasser und zieht das Chlorkalium aus, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen. — Die Reduction kann noch besser durch Wasserstoffgas in einem ähnlichen Apparate, wie die des Kaliumrhodiumchlorids (pag. 275.), geschehen.

Durch gehörige Behandlung mit Chlorammonium oder

mit Chlorkalium kann das Platinoxyd, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen denen, deren Chlorverbindungen im Spiritus löslich sind, wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Wenn nun auch etwas von einer andern Metallverbindung gemeinschaftlich mit der Platinverbindung gefällt wird, so kann es von dem geglühten reducirten Platin sehr leicht durch Digeriren mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; keine dieser Säuren greift einzeln das Platin an. Sollte daher auch z. B. etwas Chlorblei mit der Platinverbindung niedergefallen sein, so kann man dasselbe schon theils durch blofses Wasser, oder wenn ein Theil desselben sich in Bleioxyd verwandelt hat, durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vom reducirten Platin trennen.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus seinen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das indessen an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man könnte es aber dadurch doch von den Metalloxyden scheiden, die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung niederschlagen lassen. Macht man eine Platinauflösung durch Natron neutral oder alkalisch, und setzt einen Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium hinzu, so löst sich das gebildete Schwefelplatin im Ueberschufs des Fällungsmittels auf. Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werden, deren Schwefelverbindungen im Ueberschufs des wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums unauflöslich sind. Doch ist es in jedem Falle besser, das Platin als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid zu fällen, und es so von andern Oxyden in Auflösungen zu trennen.

Wenn übrigens Platin, verbunden mit andern Metallen, von denen schon gehandelt worden ist, im regulinischen Zustande vorkommt, so wäre wohl die einfachste Trennungsart die, dafs man die Verbindung mit Salpeter-

säure behandelt, wodurch alle Metalle oxydirt und aufgelöst werden, während das Platin ungelöst zurückbleibt. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs das Platin sehr oft, wenn es mit andern Metallen verbunden ist, sich mit diesen gemeinschaftlich in Salpetersäure auflöst. Platin und Silber können z. B. durch Salpetersäure nicht getrennt werden, weil Platin sich theilweise mit darin auflöst.

Was die Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium und Rhodium, mit denen es im rohen Platinerze, so wie auch mit Eisen und Kupfer verbunden vorkömmt, so ist diese mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch Berzelius gehoben worden sind. Die Methode, die Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. XIII. pag. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, aufser den durch Osann (Poggendorff's Annalen, B. X. pag. 315.) darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen. Diese haben eine andere Zusammensetzung als die unmagnetischen Körner. Man zieht sie mit den Magneten aus, und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der Zweck hierbei ist, sie von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien, und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne dafs man sie nicht zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt

an

an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heifsen Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse würde sich nach der Menge und Natur der Bestandtheile des Platinerzes richten müssen; allein er bleibt für alle bis jetzt bekannte Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus Amerika, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium und Osmium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder als wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersten Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück, als glänzende weifse Flitterchen, die so zart und leicht sind, dafs sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn gröfsere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, dafs man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit sein, ihre relative Menge zu bestimmen: dies geschieht am besten dadurch, dafs man das Uebrige auflöst.

Man darf von der Probe keine zu grofse Quantität nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen Berzelius am bequemsten. Indefs mufs man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine gröfsere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, aufser dem zu bestimmenden, vernachläfsigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies rührt nicht blofs vom Chlor her, sondern auch von

den Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch Flitterchen Osmium-Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Erkalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen, und mit derselben abermals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, mufs es nochmals umdestillirt werden. Es enthält gewöhnlich Osmiumoxyd, wovon dann bei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die Quantität desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt, und gesättigt entweder mit caustischem Ammoniak, oder, wenn man dies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch mufs die Säure etwas in Ueberschufs bleiben. Durch diese Sättigung wird beabsichtigt, dafs das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch den Einflufs der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung mufs in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit fast gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wird die Flasche zugepfropft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Theorie sollten in dem so erhaltenen Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten sein; allein

man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten, hat Berzelius gefunden, dafs dies Schwefelosmium, so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt, 50 bis 52 Procent Osmium enthält. Gewöhnlich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, dafs es von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fehler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dafs nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung mufs dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese von Palladiumoxyd her, das man dann auflösen mufs. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dgl., welche man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdiefs ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier gehen will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelfen ist, dafs man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man mufs folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres

Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kömmt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht, und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung *A.* des gewaschenen Niederschlags, und *B.* der weingeistigen Flüssigkeit.

A. Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlorür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschufs bekömmt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der

Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie gewöhnlich, die Fällung mit Chlorammonium bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlags in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, dafs man dasselbe besonders verbrennen mufs, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium pag. 272. angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Flufs noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läfst sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergiebt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschufs, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem

Filtrum verbrennt, und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie aber sich geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt gießt man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge Platins im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man muss sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlorammoniumlösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung vom Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der

Lösung fällt caustisches Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches doch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann mufs man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B. Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man gieſst diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschliefst alsdann die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäfse ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, gieſst man etwas caustisches Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle

darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflige Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyde, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indefs den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indefs ganz vernachläfsigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit caustischem Kali, oder, nach einem Zusatz von Schwefelsäure, mit Eisen gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer ausziehen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äufserst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filtrum verbrennt, und auf diese Weise seinem Gewichte nach bestimmt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, dafs sie nicht gewogen werden kann.

Bevor Berzelius mit dem Kalium-Palladium-Chlorid bekannt geworden war, versuchte er, das Palladium durch Quecksilbercyanid zu fällen; allein er fand, dafs man dadurch, aus einer kupferhaltigen Palladiumlösung, einen grünlichen Niederschlag bekömmt, welcher beim Trocknen dunkel wird und Kupfer enthält. Er wufste nun keinen andern Ausweg, als dafs er die Metalle mit Schwefelsäure verband, die Lösung zur Trockne brachte, und das Salz eine Weile gelinde glühte, wodurch das Palladiumsalz in ein basisches verwandelt wurde, das in Wasser unlöslich ist. Aber diese Operation erfordert viele Vorsicht, damit nicht entweder das Kupfersalz durch eine zu starke Hitze zersetzt wird, oder das Palladiumsalz durch eine zu geringe unzersetzt bleibt.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche von der Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wurden, werden mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium wie das zu Anfange der Analyse gefällte Kaliumplatinchlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie dort angegeben ist, auch in Bezug auf einen Hinterhalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit zweifach schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurückläfst.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt wurden, enthält nur Eisen, in Form des Chlorürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgekocht, worauf man das Eisenoxyd mit caustischem Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, dafs sie mit dem Eisenoxyde von Chlorwasserstoffsäure gelöst wer-

den. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustand, weil es bei einer äufserst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitirt. In einem bedeckten Gefäfse giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offner Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie das Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewicht des letzteren das des Eisens.

Die mit caustischem Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indefs durch eine mäfsige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gram. durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwe-

felmetalle mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

XXX. Gold.

Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Weise mit gleich gutem Erfolge geschehen. Gewöhnlich wendet man dazu eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul an; es wird dadurch das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braunes Pulver gefällt. Enthält die Auflösung blofs Goldchlorid, oder ist Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, so wird das Gold vollständig reducirt; es ist sogar gut, die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Man filtrirt das reducirte Gold, glüht es sehr schwach und wägt es; das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen. — Enthält die Goldauflösung noch Salpetersäure, was häufig der Fall ist, so mufs man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, denn das in der Auflösung enthaltene Königswasser kann leicht etwas des reducirten Goldes wieder auflösen. In diesem Falle ist es gut, vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung beinahe bis zur Trocknifs, oder vielmehr so weit abzudampfen, bis alle Salpetersäure verjagt worden ist und Chlor anfängt sich zu entwickeln. Man kann auch allmälig Chlorwasserstoffsäure zur Flüssigkeit setzen, während man sie erwärmt; es wird auf diese Weise die Salpetersäure gleichfalls zerstört, weil Chlor dadurch gebildet wird. Die Auflösung wird dann mit Wasser verdünnt, und mit einer hinlänglichen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Sollte beim Abdampfen der Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefelsauren Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden, so schadet dies nicht; es ist immer der Fall, wenn man die Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor anfängt sich zu entwickeln und Gold-

chlorür gebildet wird. — Das Gold kann auch aus seinen Auflösungen reducirt werden, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt. Diese Methode, das Gold niederzuschlagen, ist indessen nicht so gut, wie die so eben angeführte. Die Auflösung darf dabei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der gebildete Niederschlag mufs stärker geglüht werden, damit alles Quecksilber daraus verjagt wird.

In vielen Fällen kann man sich mit Vortheil der Oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction des Goldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von reiner Oxalsäure an, so wird das Gold zwar langsam, aber vollständig reducirt. Die Goldauflösung mufs mit der Oxalsäure ziemlich lange warm, ungefähr 48 Stunden, digerirt werden. Während der Reduction des Goldes findet eine Entwickelung von Kohlensäure statt, wobei man das Sprützen vermeiden mufs. Es wird hierdurch das Gold mehr in feinen gelben Lamellen reducirt, und nicht als Pulver, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul. — Will man ein oxalsaures Salz anwenden, so kann man nur solches nehmen, dessen Base mit der Chlorwasserstoffsäure ein im Wasser lösliches Chlormetall, und auch, wenn Salpetersäure zugegen ist, mit der Salpetersäure eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Die Auflösung mufs übrigens hinreichend freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, um das oxalsaure Salz zersetzen zu können. Ist zu viel Salpetersäure in der Auflösung, so kann ebenfalls, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, das Königswasser etwas reducirtes Gold wieder auflösen; man mufs daher auf dieselbe Weise, wie es vorhin beschrieben ist, die Salpetersäure vertreiben.

Das Gold kann noch durch viele andere Substanzen regulinisch niedergeschlagen werden, doch scheinen die so eben erwähnten hierzu die vorzüglichsten zu sein. Durch die leichte Reducirbarkeit aus seinen Auflösungen kann

man das Gold von den meisten Metalloxyden trennen, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind; es werden von diesen nur sehr wenige aus ihren Auflösungen durch die Reagentien reducirt, welche das Gold metallisch fällen. Bei solcher Trennung ist die Reduction des Goldes durch Oxalsäure, oder durch ein oxalsaures Salz, der durch schwefelsaures Eisenoxydul in den meisten Fällen vorzuziehen, da man bei der Anwendung des letztern aus der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit das aufgelöste Eisen von den in der Auflösung enthaltenen Metalloxyden trennen mufs.

Wenn in einer Auflösung blofs Gold und kein anderes Metall enthalten ist, so könnte man wohl die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen und die trockne Masse glühen, wobei das Gold regulinisch zurückbleiben würde, wenn sonst keine feuerbeständige Substanz in der Auflösung zugegen ist. Indessen dann ist das Gold auf der ganzen Oberfläche des Gefäfses ausgebreitet, und läfst sich weit schwerer sammeln, als wenn es durch eine reducirende Substanz niedergeschlagen ist.

Will man Gold von andern Metallen scheiden, so bedient man sich dazu mehrerer Methoden. Ist Gold mit Silber und unedlen Metallen verbunden, so bestimmt man das Verhältnifs der Bestandtheile durch's Kupelliren. Man vermengt die Legirung, von der man durch's Probiren auf dem Probirstein ungefähr das Verhältnifs der Bestandtheile kennt, mit einer genau gewogenen Menge reinen Silbers, die ungefähr $3\frac{1}{2}$ mal so viel wie die des Goldes beträgt, und einer dazu gehörigen Quantität Blei. Nach dem Kupelliren bleibt eine Legirung von Gold und Silber zurück, deren Menge man bestimmt, und daraus die des unedlen Metalles berechnen kann. Die Legirung von Gold und Silber wird darauf zu dünnen Blechen ausgehämmert, zusammengerollt und geglüht; dann nimmt man eine gewogene Menge davon, und übergiefst diese mit verdünnter Salpetersäure. Es wird hierdurch blofs das Silber

aufgelöst, das Gold bleibt zurück in der Form des gerollten Bleches. Man wendet so lange neue Quantitäten von Salpetersäure an, bis in einer abgegossenen Menge derselben durch Chlorwasserstoffsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Das Gold wird gewogen, und der Silbergehalt aus dem Verluste bestimmt. — Es ist bekannt, dafs Silber, wenn es mit vielem Golde legirt ist, nicht durch Salpetersäure davon getrennt werden kann, weshalb man vor dem Kupelliren noch die gehörige Menge Silber hinzusetzen mufs, um durch Salpetersäure eine Trennung beider Metalle bewirken zu können.

Da das Gold von einfachen Säuren unangegriffen bleibt, so könnte man sich der verdünnten Salpetersäure überhaupt bedienen, um andere Metalle davon zu trennen, wenn diese damit verbunden und in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind. Man darf hierzu keine zu starke und auch nicht kochende Salpetersäure anwenden, weil sich sonst etwas salpetrichte Säure erzeugen würde, wodurch eine höchst geringe Spur von Gold aufgelöst werden könnte. Es ist indessen hierbei zu berücksichtigen, dafs es viele Metalle giebt, die für sich allein, oder auch mit andern Metallen verbunden, mit Leichtigkeit von der Salpetersäure aufgelöst, in ihren Legirungen mit Gold aber nicht von dieser Säure angegriffen werden, besonders wenn eine beträchtliche Menge Gold mit ihnen verbunden ist. Besser ist es daher immer, eine goldhaltige Legirung, wenn sie quantitativ analysirt werden soll, in Königswasser aufzulösen, und aus dieser Lösung erst die Salpetersäure durch Chlorwasserstoffsäure zu vertreiben, und dann das Gold zu fällen, was in diesem Fall am besten durch Oxalsäure geschieht.

Vom Silber kann übrigens das Gold, wenn es auch stark vorwaltend ist, sehr gut dadurch getrennt werden, dafs man die Legirung mit Königswasser kocht, wodurch das Gold vollständig aufgelöst wird, während das Silber nach der Verdünnung mit vielem Wasser als Chlorsilber vollkommen ungelöst zurückbleibt. Das gebildete Chlor-

silber erhält oft die äufsere Form der angewandten Verbindung. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit kann das Gold durch schwefelsaures Eisenoxydul erhalten werden. — Oft indessen kann das gebildete Chlorsilber, nach Boussingault (Poggendorff's Annalen, B. X. pag. 315.), noch einen kleinen Kern von Gold enthalten, der, vom Chlorsilber überkleidet, gegen die Wirkung des Königswassers geschützt worden ist. Dann ist es besser, die Kupellation anzuwenden, oder auch die Flüssigkeit abzugiefsen, das umhüllende Chlorsilber durch Ammoniak fortzunehmen, und darauf den Kern von neuem mit Königswasser zu behandeln.

Uebrigens kann man aus einer Auflösung das Gold vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren verdünnten Auflösung fällen, und es dadurch von den Substanzen trennen, die aus der sauren Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. — Das Fällen mufs in der Kälte geschehen; auch mufs das gebildete schwarze Schwefelgold sehr bald filtrirt werden, weil sich durch längeres Stehen der Schwefel des Schwefelgoldes zu Schwefelsäure oxydirt, die in der Flüssigkeit bleibt, während Gold frei wird. Das Schwefelgold glüht man nach dem Trocknen in einem Platintiegel, wodurch der Schwefel sich verflüchtigt und das Gold zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt.

Da Schwefelgold durch einen grofsen Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium aufgelöst wird, so kann man dadurch das Gold nicht vom Platin scheiden. Beide Metalle lassen sich nur auf die Weise trennen, dafs man ihre Auflösung in Königswasser concentrirt, dann mit einer Auflösung von Chlorammonium oder Chlorkalium vermischt, und mit Alkohol verdünnt. Es schlägt sich Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid nieder, das man mit Spiritus auswäscht, und dann daraus die Menge des Platins bestimmt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder durch Oxalsäure das Gold niedergeschlagen.

XXXI. Zinn.

Das Zinn wird gewöhnlich auf die Weise quantitativ bestimmt, dafs man es durch Kochen mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Hat man Zinn in einer Auflösung als Zinnoxydul, so setzt man zu derselben Salpetersäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Einkochen; das Oxydul wird dadurch in Oxyd verwandelt, das unauflöslich in Salpetersäure und auch in Schwefelsäure ist. Wenn die Auflösung indessen eine grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so wird hierdurch etwas Zinnoxyd aufgelöst; in diesem Falle setzt man zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu, und concentrirt sie durch Abdampfen so lange, bis die Chlorwasserstoffsäure theils zerstört, theils verjagt worden ist. Das erhaltene unlösliche Zinnoxyd wird darauf filtrirt, und nach dem Glühen gewogen. Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn in der Auflösung Zinnoxyd enthalten ist. Man kocht sie dann ebenfalls mit Salpetersäure und filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxyd. Auch wenn in der Flüssigkeit diejenige Art des Zinnoxyds enthalten ist, die aus dem Zinnchlorid erhalten wird, und in kalter Salpetersäure zum Theil auflöslich ist, so erhält man doch durch's Kochen mit Salpetersäure die andere Modification des Zinnoxyds, die in Salpetersäure unauflöslich ist.

Das Zinn kann, es mag als Oxydul oder Oxyd in einer Auflösung enthalten sein, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn man die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt hat, und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Aus Oxydulauflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas ein braunes, aus Oxydauflösungen ein gelbes Schwefelzinn gefällt. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Zinnoxyde entsprechend ist, setzt sich weit langsamer ab, als das, wel-

welches dem Zinnoxydule entspricht. Wenn Zinnoxyd aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und diese dann vollkommen damit gesättigt worden ist, so wird durch das freie Schwefelwasserstoffgas etwas Schwefelzinn aufgelöst, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Auflösung so lange bei sehr mäfsiger Wärme digerirt wird, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Man könnte wohl das erhaltene Schwefelzinn auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach dem Trocknen aus dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxyds oder des Zinnoxyduls, je nachdem es in der Auflösung enthalten war, berechnen; wenn man indessen nicht weifs, auf welcher Stufe der Oxydation das Zinn in der Auflösung gewesen ist, oder wenn man Mengungen von beiden Oxyden gehabt hat, so kann dies nicht geschehen. Die beste Methode, um zu bestimmen, wie viel Zinn das Schwefelzinn enthalte, ist wohl folgende: Das ausgesüfste Schwefelzinn wird noch feucht mit dem Filtrum in ein geräumiges Becherglas, oder noch besser, in eine Flasche mit weiter Mündung, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, gebracht. Nach und nach gieſst man mit gehöriger Vorsicht rauchende Salpetersäure darauf, wobei man darauf sehen mufs, dafs durch die heftige Einwirkung derselben nichts durch Sprützen verloren geht. Das Zinn wird auf diese Weise in unlösliches Zinnoxyd, der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man kann nun das Zinnoxyd abfiltriren, glühen und wägen; besser ist es indessen, in einem Platingefäfs erst die überschüssige Salpetersäure, und dann, bei einer strengeren Hitze, auch die gebildete Schwefelsäure abzurauchen. Das zurückbleibende Zinnoxyd wird darauf in einem Platintiegel geglüht, wodurch alle Schwefelsäure vollständig vertrieben wird, und reines Zinnoxyd zurückbleibt, aus dessen Menge man die des Zinnes berechnet. Obgleich diese Methode umständlich ist, so ist sie doch der weit vorzuziehen, nach welcher man das erhaltene

Schwefelzinn stark beim Zutritt der Luft glüht, um es auf diese Weise in Zinnoxyd zu verwandeln. Die vollständige Verwandlung geschieht sehr schwer und äufserst langsam, wenn die Menge des angewandten Schwefelzinnes nur einigermaafsen bedeutend ist. Ist diese indessen sehr gering, so kann man mit vielem Vortheile diese Methode anwenden.

Die Trennung des Zinnes von andern Metallen ist mit nicht vielen Schwierigkeiten verbunden. Ist regulinisches Zinn mit andern Metallen verbunden, so wird die Metalllegirung mit Salpetersäure gekocht. Alle Metalle, von denen bisher geredet worden ist, einige sogenannte edle Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., ausgenommen, werden durch die Salpetersäure oxydirt, und ihre Oxyde lösen sich, das Zinnoxyd ausgenommen, darin auf. Die salpetersaure Auflösung der andern Metalloxyde filtrirt man darauf vom ungelösten Zinnoxyde ab, und bestimmt die Menge derselben. — Wenn indessen Platin und Gold in der Legirung enthalten sind, so mufs statt der Salpetersäure Königswasser angewandt werden. Beide Metalle werden darin aufgelöst, und das Zinnoxyd bleibt vollständig zurück, wenn man Sorge getragen hat, die freie Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung vor dem Filtriren des Zinnoxyds, so viel wie möglich, durch hinzugefügte Salpetersäure zu zerstören. Eine bessere Methode, Gold und Platin von Zinn zu trennen, würde wohl die sein, die Legirung in einem Apparat, wie der ist, welcher pag. 214. beschrieben worden ist, mit Chlorgas zu behandeln. Es würde dadurch Zinnchlorid entstehen, das sich verflüchtigt und dessen Dämpfe vom Wasser in der Flasche würden aufgelöst werden. Es würden Gold und Platin mit mehr oder weniger Chlor verbunden zurückbleiben, je nachdem bei dem Versuche eine stärkere oder schwächere Hitze würde angewandt werden.

In Auflösungen können übrigens alle Substanzen, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht

gefällt werden, wie die Oxyde des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, so wie die Erden und die Alkalien, von den Oxyden des Zinnes durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden.

Von den Oxyden des Cadmiums, Bleies, Wismuths, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, kann man die Oxyde des Zinnes dadurch trennen, dafs man die concentrirte Auflösung zuerst mit Ammoniak übersättigt, und dann mit einem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium versetzt; hierdurch werden nur die Schwefelverbindungen des Zinnes aufgelöst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Das Schwefelzinn, im Maximum von Schwefel, das dem Oxyde entspricht, ist weit leichter in einem Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium auflöslich, als das dem Oxydule entsprechende. Letzteres würde vielleicht darin unlöslich sein, wenn das wasserstoffschweflige Schwefelammonium ganz frei von allem überschüssigen Schwefel erhalten werden könnte. Man mufs, am besten in einem, mit einem Pfropfen nicht ganz verschlossenen Kolben, das Ganze bei sehr gelinder Wärme digeriren, wodurch die im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle sich besser absondern und die Auflösung des Schwefelzinnes leichter erfolgt. War in der Auflösung Zinnoxydul, so setzt man zu dem angewandten wasserstoffschwefligen Schwefelammonium etwas gepulverten Schwefel, wodurch dann die höchste Schwefelungsstufe des Zinnes entsteht, die leicht darin auflöslich ist. Man filtrirt die unaufgelösten Schwefelmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gemischt worden ist. Sie werden darauf ferner nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, untersucht, um die Menge der in ihnen enthaltenen Metalle zu bestimmen. Zu der abfiltrirten verdünnten Auflösung setzt man

vorsichtig Chlorwasserstoffsäure, so dafs sie sauer wird; es scheidet sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefelzinn aus. Die Flüssigkeit wird so lange bei gelinder Wärme digerirt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, darauf das Schwefelzinn abfiltrirt und auf die Weise in Zinnoxyd verwandelt, wie es oben angeführt worden ist.

Sind in einer Auflösung Zinnoxydul und Zinnoxyd, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen enthalten, und sollen die Mengen beider quantitativ bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man gieſst die Zinnauflösung nach und nach in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem, durch das Zinnoxydul oder Zinnchlorür, ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, süſst es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxyduls oder Zinnchlorürs, da eine eben so groſse Menge Chlor, als das Quecksilberchlorür enthält, in dem Zinnchlorür, oder eine dieser Menge Chlor entsprechende Menge Sauerstoff in dem Zinnoxydul enthalten gewesen sein muſs, woraus sich die Menge des Zinnchlorürs oder des Zinnoxyduls ergiebt. In einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge des Zinnes nach einer der Methoden, die oben angegeben worden ist, am besten durch Schwefelwasserstoffgas. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinnes die des Zinnchlorids oder Zinnoxyds finden. — Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs muſs man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid muſs ferner im Ueberschusse vorhanden sein, weil in beiden Fällen das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man

mufs ferner das Ganze erwärmen, und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur, mit geringen fremden Beimengungen verbunden, in einem solchen Zustande der Dichtigkeit vor, dafs es in Säuren unlöslich ist. Dasselbe ist der Fall, wenn künstlich bereitetes Zinnoxyd geglüht worden ist. Will man die geringe Menge der fremden Beimengungen in natürlich vorkommendem Zinnoxyde quantitativ bestimmen, so mufs man dasselbe im fein geschlämmten Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Es wird dabei Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali entwickelt, weshalb die Erhitzung allmälig geschehen mufs. Es sind hierbei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder kieselsaurer Verbindungen mit kohlensauren Alkalien, welche weiter unten umständlich werden beschrieben werden, weshalb sie hier nicht angeführt werden sollen. — Nach dem Zusammenschmelzen mit dem Alkali ist das Zinnoxyd durch Säuren löslich. In dieser Auflösung bestimmt man, aufser dem Zinnoxyde, die mit demselben verbunden gewesenen fremden Beimengungen.

XXXII. Titan.

Das Titan wird am besten aus seinen Auflösungen, in welchen es als Titansäure enthalten ist, durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und der gefällten Thonerde ähnlich. Man mufs hierbei ein grofses Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch könnte bewirkt werden, dafs höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst blieben. Es ist daher gut, nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze an einem erwärmten Orte so lange stehen zu lassen, bis der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks sich verflüchtigt

hat. Der voluminöse Niederschlag von Titansäure schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen; er wird nach dem Trocknen geglüht und dann gewogen; durch das Glühen bekommt er einen starken Glanz. Das Wägen mufs in einem gut bedeckten Platintiegel, gleich nach dem Erkalten, geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit bedeutend an Gewicht zunimmt.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, dafs man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und so als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn auch das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft wird. Filtrirt man die durch's Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durch's Papier; versucht man aber, die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durch's Filtrum, und nimmt, bei fortgesetztem Aussüfsen, endlich alle Titansäure mit, so dafs nichts davon auf dem Filtrum zurückbleibt, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dafs man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird. — Nur wenn die Titansäure in Schwefelsäure gelöst ist, kann man sie, nach Berzelius, wenn die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen vollständig fällen.

Wegen der eben angeführten Ursachen kann die Titansäure nicht auf die Weise von andern Substanzen getrennt werden, dafs man die saure Auflösung kocht, und die gefällte Titansäure von den aufgelöst gebliebenen Substanzen abfiltrirt. Selbst wenn auch die Titansäure vollständig würde gefällt werden, was keinesweges der Fall ist,

so würde doch das Aussüfsen derselben so viel Schwierigkeiten darbieten, dafs schon defshalb diese Methode der Scheidung nicht angewandt werden könnte. Man hat vorgeschlagen, die durch's Kochen gefällte Titansäure mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen auszusüfsen, wodurch das Milchichtwerden der durch's Filtrum gehenden Flüssigkeit sollte vermieden werden; aber dies wird dadurch entweder nicht verhindert, oder die Titansäure verstopft dann die Poren des Papiers so völlig, dafs nichts vom Aussüfsungswasser durchgehen kann. Wenn man etwas Ammoniak zu demselben setzt, so kann man zwar bewirken, dafs die Flüssigkeit klar vom Filtrum abläuft; wenn aber die Substanz, welche von der Titansäure getrennt werden soll, durch Ammoniak fällbar ist, so geht der Zweck des Aussüfsens auf diese Weise ganz verloren. — Man hat später vorgeschlagen, die saure Auflösung, wenn man die Fällung der Titansäure durch Kochen bewirkt hat, entweder ganz oder beinahe bis zur Trocknifs abzudampfen, und die abgedampfte Masse mit reinem oder sauer gemachtem Wasser zu behandeln; allein alle diese Methoden sind zu unvollkommen, um Resultate geben zu können, die sich der Wahrheit auch nur entfernt nähern.

Um die Titansäure von fremden Substanzen quantitativ zu trennen, mufs man daher auf eine andere Weise verfahren; es ist dies aber oft mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden, dafs man noch lange nicht dahin gekommen ist, die Trennung derselben von allen Substanzen genau bewirken zu können.

Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen den Metalloxyden trennen, die sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas fällen lassen.

Die Oxyde, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden,

können durch folgende Methode vollkommen von der Titansäure getrennt werden. Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich nur sauer sein kann, eine Auflösung von Weinsteinsäure, durch deren Zusatz nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt worden ist. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man nun wasserstoffschwefliges Schwefelammonium, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die andern Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt worden ist. Um aus diesen Schwefelmetallen zu bestimmen, wie grofs die Menge des Oxyds in der Auflösung gewesen sei, behandelt man sie auf die Weise, wie es früher schon angegeben worden ist. — Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist aufser der Titansäure kein fixer Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte wasserstoffschwefligе Schwefelammonium durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile sind verjagt worden und die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Es hält indessen etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es geschieht aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens stellt. Enthält die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was im-

mer der Fall zu sein pflegt bei der, welche man aus chemischen Fabriken bekömmt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich sehr vermehrt wird. In diesem Falle mufs man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit der dreifachen oder vierfachen Menge an trocknem kohlensauren Kali oder Natron zusammen mengen und schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich vollkommen auflöst, wenn dabei die Anwendung von Wärme vermieden wird. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt die Titansäure daraus durch Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Verbindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Da aber die Titansäure gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul zusammen verbunden ist, so mufs die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogene Mengen in geschlämmtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Verbindungen lösen sich hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht, auf. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es pag. 207. gezeigt worden ist. Man löst das gefällte und gewogene Gold darauf in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zur Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der andern Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf die Art, wie es pag. 205. gezeigt worden ist, die Menge des

Eisenoxyds zu bestimmen. Der erhaltene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum gewogen und dann verbrannt, wobei die geringe Menge der unreinen Titansäure zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt, und sowohl von dem des erhaltenen Schwefels, als auch von dem der angewandten Verbindung abzieht. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Weinsteinsäure, und übersättigt sie mit Ammoniak; dann fällt man daraus durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen, und verwandelt dies auf die Weise, wie es pag. 189. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd, woraus man die Menge des Eisens berechnet, die in der Substanz enthalten ist. Mit der auf diese Weise gefundenen Menge des Eisens mufs die übereinstimmen, welche in dem berechneten Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten ist. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Titansäure bestimmen.

Die gröfsten Schwierigkeiten vereinigen sich bei der Trennung der Titansäure von den Substanzen, die nicht durch Schwefelwasserstoffgas oder durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden können, hingegen durch Ammoniak sich vollständig, wie die Titansäure, fällen lassen. Mit manchen von diesen Substanzen, namentlich mit der Zirconerde, kömmt die Titansäure oft in der Natur verbunden vor, doch ist bis jetzt keine Methode bekannt, beide quantitativ von einander zu trennen, da sie so viele gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen. Auch erhält die Titansäure, in Verbindung mit Zirconerde, manche Eigenschaften, die ihr sonst ganz fehlen. Sind beide z. B. in einer schwefelsauren Auflösung, und erhitzt man diese bis zum Kochen, so wird sie, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. VI. pag. 232.), wohl trübe und setzt etwas Titansäure ab, doch der gröfste Theil derselben bleibt in der Auflösung zurück, obgleich die Titansäure, wenn sie allein in einer schwefelsauren Auflösung enthalten ist,

durch's Kochen vollständig niedergeschlagen, die Zirconerde unter denselben Bedingungen hingegen nicht gefällt wird. Auch durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür wird die Titansäure aus ihrer Auflösung niedergeschlagen; die Zirconerde wird hingegen nicht dadurch gefällt. Sind aber beide zusammen in einer Auflösung enthalten, so bekömmt man durch Kaliumeisencyanür gar keine Fällung.

Von den Ceroxyden und der Yttererde, mit welchen zusammen sich die Titansäure in manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen findet, ist die Titansäure ebenfalls schwer zu trennen. Man kann die Trennung von beiden nur dadurch bewirken, dafs man die Auflösung in Schwefelsäure kocht, wodurch die Titansäure gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die Ceroxyde und die Yttererde auf die Weise, wie es oben, pag. 174., angegeben worden ist. — Die Trennung kann nicht durch kohlensaures Ammoniak geschehen, weil hierin die Titansäure nicht ganz unlöslich ist.

Auf eine ähnliche Weise geschieht die Trennung der Titansäure von der Beryllerde und der Thonerde; sie kann nicht durch caustisches Kali bewirkt werden, weil die Titansäure nicht unauflöslich darin ist.

Von der Talkerde kann man die Titansäure durch Ammoniak trennen, wenn man vorher so viel Chlorammonium zu der Auflösung setzt, dafs die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in dem Mineral, das man Sphen nennt, vorkömmt, trennt man die Titansäure sehr gut durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure mufs nur beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird.

Von der Strontian- und Baryterde trennt man die Titansäure durch Schwefelsäure. Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man sie durch Ammoniak.

Ist die Titansäure mit fixen Basen verbunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Das ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titansäure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden titansauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, so müssen sie fein geschlämmt und wieder getrocknet werden; dann wägt man sie und übergiefst sie mit starker Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Sie lösen sich hierin zwar sehr langsam, aber doch vollständig auf. Gewöhnlich bleibt eine geringe Quantität unreiner Titansäure ungelöst zurück, deren Menge bestimmt wird. Eine sehr mäfsige Erwärmung bewirkt wohl, dafs diese titansauren Verbindungen sich schneller in der Chlorwasserstoffsäure auflösen, doch mufs man dabei äufserst vorsichtig sein, weil eine etwas stärkere Erwärmung die aufgelöste Titansäure als einen unlöslichen Niederschlag wieder fällen würde.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so mufs man sie im geschlämmten Zustande in einem gröfseren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Das Glühen mufs vorsichtig und allmälig geschehen, weil sonst bei zu schneller und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei

durch Sprützen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Da diese weiter unten umständlich beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. — Das erhaltene titansaure Alkali ist vollständig in Chlorwasserstoffsäure löslich. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren.

XXXIII. Antimon.

Das Antimon kann man aus seinen Auflösungen, es mag in denselben als Oxyd, als antimonichte Säure oder als Antimonsäure enthalten sein, nur dadurch vollständig niederschlagen, dafs man durch die saure verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von oranienrother Farbe gefällt. Wenn Antimonoxyd in der Auflösung gewesen ist, so bekömmt man einen mehr ziegelrothen Niederschlag, wenn antimonichte Säure oder Antimonsäure vorhanden war, so geht die Farbe desselben in's Gelbe über; doch hängt auch von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab. Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weifsen Niederschlag bilden, so ist es gut, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsteinsäure in gehöriger Menge hinzuzusetzen. Wenn dies geschehen ist, so kann man jede Antimonauflösung mit so vielem Wasser verdünnen, wie man will, ohne dafs sie dadurch milchicht wird. Es ist rathsam, so viel wie möglich dies zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine mil-

chichte Flüssigkeit zu leiten, da oft, bei nicht gehöriger Vorsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn er schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, dafs diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läfst man die Flüssigkeit bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Das Schwefelantimon filtrirt man darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süfst es mit reinem Wasser aus, und trocknet es bei äufserst gelinder Wärme so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert; alsdann wird es gewogen.

Nur in wenigen Fällen ist es rathsam, aus dem Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur in den Fällen statt finden, wenn man mit Bestimmtheit weifs, dafs in der Auflösung das Antimon als Oxyd vorhanden war. Dies ist dann nur der Fall, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimonverbindungen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind. Aber auch dann ist in dem Schwefelantimon schon eine geringe Menge überschüssigen Schwefels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch Zersetzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasserstoffs an der Luft, abgeschieden hat. Bei Auflösungen in Königswasser hat man immer Mengungen von mehreren Oxydationsstufen des Antimons, und bei Gegenwart der Weinsteinsäure fällt man aus den Auflösungen der antimonichten Säure ein Schwefelantimon, das nicht dieser Oxydationsstufe, sondern der Antimonsäure entspricht. Will man indessen aus dem Gewichte eines getrockneten Schwefel-

antimons, das aus einer Antimonoxydauflösung niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons oder des Antimonoxyds berechnen, so mufs man nie versäumen, eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, dafs das Schwefelantimon dem Antimonoxyde entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so mufs man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies mufs immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höheren Oxydationsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die gröfsere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen läfst, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben tröpfelt man nach und nach mit der gröfsten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Sprützen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man gielst darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dafs das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden, was sorgfältig zu vermeiden ist. Um das Schwefelantimon zu oxydiren, kann man indessen auch

eine schwächere Salpetersäure anwenden, man mufs diese nur vorher beinahe bis zum Kochen erhitzen; es wird dann später ebenfalls Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um das oxydirte Antimon vollständig aufzulösen. Man läfst nun das Königswasser so lange mit dem Schwefelantimon digeriren, bis entweder nur etwas gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben, oder bis auch dieser aufgelöst worden ist. Gewöhnlich oxydirt sich aller Schwefel vollständig, wenn man starke, rauchende Salpetersäure angewandt hat; wenn Schwefel zurück bleibt, so ist doch die Menge desselben nur sehr gering. Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser; darauf filtrirt man den etwa zurückgebliebenen Schwefel auf einem sehr kleinen gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn sorgfältig bei äufserst gelinder Wärme, und bestimmt sein Gewicht. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dann erwärmt man das Ganze sehr mäfsig, damit der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde sich gut absetze. Dieser wird filtrirt, ausgesüfst und geglüht; man bestimmt dann das Gewicht desselben, und berechnet daraus die in ihm enthaltene Menge von Schwefel. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Königswasser Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist, so rechnet man die Menge desselben zu der hinzu, die in der schwefelsauren Baryterde enthalten ist. Dann zieht man die Menge des Schwefels von der des angewandten Schwefelantimons ab, und erfährt dadurch die im Schwefelantimon enthaltene Quantität Antimon.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, dafs man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Man bedient sich hierzu eines eben solchen

Ap-

Apparats, wie bei der Reduction des Kobaltoxydes gebraucht wird, und wie er oben, pag. 219., abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die gröfsere Quantität davon und legt sie in den genau gewogenen Apparat, der aus einer Glaskugel besteht, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Man sucht alles in die Kugel zu bringen, und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Man leitet nun trocknes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon allmälig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, dafs es dem Antimonoxyde entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mengung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück, es sublimirt aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in den obern Theil der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, läfst man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat aus einander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Diese Methode giebt nicht ein ganz so genaues Resultat, wie die erstere. Es ist durchaus nicht zu vermeiden, dafs ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht. Von diesem wird ein aufserordentlich geringer Theil von dem Wasserstoffgase wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstöfst, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht höchstens $\frac{1}{2}$ Procent. — Je langsamer man das Schwefelantimon erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur mufs man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fliefst dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch

geschehen müfste, etwas Antimonoxyd würde erzeugt werden, welches mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd bilden würde.

Was die Trennung des Antimons von andern Metallen betrifft, so bedient man sich dazu bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurückläfst. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinnes von anderen Metallen. Das Antimonoxyd ist in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxyd, weshalb die vom Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, aufser den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimonoxyd enthält.

Man trennt das Antimon von andern Substanzen am besten dadurch, dafs man es durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelantimon verwandelt. Ist es mit solchen Oxyden verbunden, die aus einer sauren Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden, so leitet man dieses Gas durch die saure Auflösung und fällt dadurch das Antimon. Trennt man auf diese Weise das Antimon von Alkalien und Erden, so ist es gut, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen; denn wird diese Säure zu Auflösungen von Erden und Metalloxyden gesetzt, so verhindert sie in den meisten Fällen, wenn sie in gehöriger Menge vorhanden ist, die Fällung derselben durch Alkalien. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alkalien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. Will man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erden trennen, so thut man daher besser, entweder so viel verdünnte Chlorwasser-

stoffsäure zur Auflösung zu setzen, dafs sie klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure milchichte Auflösung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der gröfste Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Will man hingegen in Auflösungen Antimonoxyde von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans trennen, so setzt man Weinsteinsäure hinzu, ehe man aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelantimon fällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann man indessen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden. Man mufs daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Hinzusetzung von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium die Oxyde als Schwefelmetalle fällen. Man löst diese auf, und bestimmt aus den Auflösungen die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden gegeben worden ist. — Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelnickel fällen läfst. Man beobachtet dann entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die oben pag. 229. bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel gegeben worden sind, oder man läfst bei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auflösung, wie bei der Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien, den Zusatz von Weinsteinsäure fort.

Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, können von dem

Antimon durch Behandlung mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium getrennt werden, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelmetalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons getrennt werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder die metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht löslich, so wendet man statt derselben Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch gewöhnlich ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr grofser Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt. Je mehr das wasserstoffschweflige Schwefelammonium freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da in diesem Falle das Schwefelantimon weit leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem wasserstoffschwefligen Schwefelammonium vorher gepulverten Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und dann filtriren; vorher wird aber noch Wasser hinzugesetzt. Das Filtriren und Aussüfsen mufs ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüfsen kein reines, sondern nur mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium gemischtes Wasser nehmen. Die

filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch Chlorwasserstoffsäure, womit man vorsichtig die Auflösung sauer macht. Das so erhaltene Schwefelantimon ist gemengt mit Schwefel, der bei Zersetzung des überschüssigen wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums sich ausgeschieden hat. Man läfst die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, analysirt. — Die durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle werden aufgelöst und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben worden sind. — Es ist hierbei zu bemerken, dafs es durchaus nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Behandlung mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, in Säuren aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium übergiefsen, weil ganz trockne Oxyde nicht vollständig dadurch in Schwefelmetalle umgeändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, mufs man nach dem Zusatz von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was hier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt auch von den Oxyden derselben.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den meisten andern Metallen zu trennen, ist folgende: Man

leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparates bedient, wie pag. 214. abgebildet ist. Die Glaskugel *e*, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glasröhre rechtwinklicht, stellt den Apparat zusammen, und leitet die rechtwinklicht gebogene Glasröhre in die Flasche *k*. Diese ist bis zur Hälfte oder bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre steht einige Linien tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man sehr vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon überdestillirt, und durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chlorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, läfst man die Kugel erkalten. Man schneidet dann den gröfsten Theil der rechtwinklicht gebogenen Glasröhre ab, und spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man noch in die Flasche *k* thut. Die hierin befindliche Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man, um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterläfst dies jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden kann. Das Wägen geschieht entweder so, dafs man das Gewicht des Apparates bestimmt, nachdem ein Theil der gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, die Chlormetalle alsdann in Wasser auflöst, und den leeren Apparat wiederum wägt,

oder auch auf die Weise, dafs man den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und getrocknet worden ist, gemeinschaftlich mit der Glaskugel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle ergiebt, da die Glaskugel schon vorher gewogen ist. Dies letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten, wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit andern Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so behandelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure nehmen kann; dann setzt man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach den früher angeführten Methoden die übrigen Metalle, und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese angeführte Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Es ist indessen diese Methode nicht so sehr zu empfehlen, wie die, nach welcher man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium auflöst. Die Anwendung dieser Methode ist aber, wie noch weiter unten wird angezeigt werden, ganz vorzüglich, und allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von andern Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden aber durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann findet bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall statt, dafs das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, vorzüglich, wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probierofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorf (Schweigger's Jahrbuch, B. XXXIV. pag. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, wefshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der erhaltene Silberregulus frei von Antimon.

Von den Metallen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, kann also das Antimon getrennt werden, theils dadurch, dafs man durch die saure Auflösung Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch das Schwefelantimon gefällt wird, theils dadurch, dafs durch einen Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium das Schwefelantimon aufgelöst wird, theils auch durch Behandlung mit Chlor und Verflüchtigung des Chlorantimons. Durch alle diese Methoden gelingt es aber nicht, das Zinn von Antimon, oder Zinnoxyd von Antimonoxyd quantitativ zu trennen; auch kennt man bis jetzt noch keine Methode, beide Metalle mit Sicherheit von einander zu scheiden. Sind beide im regulinischen Zustande, so hat Chaudet (*Annales de Chemie, T. III. pag.* 376.) eine Methode vorgeschlagen, die in Folgendem besteht: Man mufs sich zuerst versichern, dafs in der Legirung, aufser dem Zinn und dem Antimon, keine andere Metalle enthalten sind; dann mufs man erst unge-

fähr das Verhältnifs bestimmen, in welchem diese beiden Metalle verbunden sind. Dies erfährt man am leichtesten auf die Weise, dafs man einen Theil der Legirung mit zwanzig Theilen Zinn schnell zusammenschmilzt, das Geschmolzene auswalzt und es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit kocht; das Ungelöste zeigt ungefähr die Menge des Antimons an, die in der Legirung enthalten ist. Dann schmilzt man mit der gröfsten Vorsicht die zu untersuchende Legirung mit so viel reinem Zinn zusammen, dafs in der neuen Legirung das Verhältnifs des Zinnes zum Antimon sich wie zwanzig zu eins verhält. Das Zusammenschmelzen geschieht auf die Weise, dafs man die abgewogenen Metalle in Papier wickelt, sie in einen kleinen Schmelztiegel legt, mit einer Schicht Kohlenpulver bedeckt, um das Oxydiren zu verhindern, und sie 10 Minuten lang glühen läfst. Man läfst darauf den Tiegel erkalten, bürstet die metallische Kugel ab, plattet sie aus, und schneidet das Blech in mehrere Stücke; alsdann wickelt man Alles wiederum in Papier und schmilzt es, mit Kohlenpulver bedeckt, eben so lange, wie vorher. Dieses Umschmelzen ist nothwendig, um die Legirung gleichförmig zu machen. Nachdem man sie wiederum sehr gut abgebürstet hat, walzt man sie sehr fein aus, und schneidet das Blech mit der Scheere in mehrere Stücke. Man wägt davon so viel ab, wie man zur Analyse braucht, und kocht es in einem Kolben mit einem Ueberschusse von starker Chlorwasserstoffsäure wenigstens zwei und eine halbe Stunde lang. Man verdünnt darauf die Flüssigkeit mit Wasser und filtrirt nun das fein zertheilte Antimon auf einem gewogenen Filtrum, auf welchem man es trocknet und wägt. Die Menge des Zinnes berechnet man aus dem Verluste. — Diese Methode gründet sich darauf, dafs das Antimon, welches schon für sich allein sehr schwer löslich in Chlorwasserstoffsäure ist, unlöslich in dieser Säure wird, wenn es mit vielem Zinne verbunden ist.

Sind mit Antimon und Zinn noch andere Metalle verbunden, so kann eine solche Legirung, bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, andere Resultate geben. Blei aber kann in grofser Menge mit diesen beiden Metallen verbunden sein, ohne die Genauigkeit dieses Versuches zu beeinträchtigen.

Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimons, deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Analyse mit solchen Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu überwinden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem sie sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf die Sauerstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies nur dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Weinsteinsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird z. B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält, ein Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in festen Verbindungen enthalten sind.

XXXIV. Wolfram.

Das Wolfram, wenn es als Wolframsäure in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. VIII. pag. 272.), am besten auf folgende Weise quantitativ bestimmt: Man setzt zu der concentrirten Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch reagiren, einen Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, worin das gebildete Schwefelwolfram sich auflöst. Diese Auflösung versetzt man alsdann mit verdünnter Salpetersäure, und läfst sie so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht;

hierdurch wird alles Wolfram als Schwefelwolfram mit gelber Farbe gefällt. Man filtrirt dies, und süfst es mit Wasser aus, das durch wenig Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist; denn in reinem Wasser löst es sich etwas auf. Nach dem Aussüfsen trocknet man das Schwefelwolfram, und röstet es bei gelinder Hitze; es verwandelt sich dann in Wolframsäure, deren Gewicht man bestimmt.

Auf diese Weise kann die Wolframsäure auch von fast allen Oxyden getrennt werden, welche im Vorhergehenden abgehandelt worden sind. Ist die Wolframsäure mit Alkalien oder mit Erden verbunden, so darf man die zu untersuchende Verbindung nicht mit Salpetersäure zerlegen, und auf diese Weise die Wolframsäure abscheiden. Die so gefällte Wolframsäure ist nie rein, sondern enthält, nach Bucholz (Schweigger's Jahrb., T. III. pag. 1.), nicht nur Salpetersäure, sondern auch Alkali. Sie kann nur als Schwefelwolfram auf die beschriebene Art abgeschieden werden.

Ist Wolframsäure mit andern Substanzen so verbunden, dafs die Verbindung sich nicht durch Säuren zersetzen läfst, so mufs sie im geschlämmten Zustande in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, welches wolframsaures und unzersetztes kohlensaures Kali auflöst, und die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, ungelöst zurückläfst, wenn diese in kohlensaurer Kaliauflösung unlöslich sind. Die Auflösung der Wolframsäure wird mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, wie oben angeführt worden ist, behandelt. — Ist die Wolframsäure mit Oxyden von solchen Metallen verbunden, deren Chlorverbindungen in Wasser auflöslich sind, wie z. B. der in der Natur vorkommende Wolfram eine solche Verbindung ist, so kann die Untersuchung, nach Wöhler (Poggendorff's Annalen, B. II. pag. 345.), auf eine andere Weise gesche-

hen. Es wird in diesem Falle ein Theil der fein geschlämmten Verbindung mit zwei Theilen wasserfreiem Chlorcalcium in einem Platintiegel geschmolzen. Kocht man dann die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt wolframsaure Kalkerde ungelöst zurück. Diese wird filtrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die darin noch enthaltenen Metalle.

XXXV. Molybdän.

Das Molybdän kann aus seinen Auflösungen durch kein Reagenz ganz vollkommen gefällt werden; es läfst sich indessen am besten auf dieselbe Weise, wie das Wolfram, quantitativ bestimmen. Man behandelt die concentrirte Auflösung desselben mit einem Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, worin das gebildete Schwefelmolybdän sich auflöst. Zu dieser Auflösung setzt man dann Chlorwasserstoffsäure, und läfst das Ganze so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Es wird so das Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt. Will man dies auf dieselbe Weise, wie das Schwefelwolfram, rösten, und es dadurch in Molybdänsäure verwandeln, so mufs man sehr vorsichtig dabei zu Werke gehen, denn die Molybdänsäure wird beim Zutritt der Luft in der Glühhitze zum Theil sublimirt. Es ist daher besser, das erhaltene Schwefelmolybdän in einer kleinen gewogenen Retorte zu glühen, wobei es sich, unter Verflüchtigung von Schwefel, in die niedrigste Schwefelungsstufe, in graues Schwefelmolybdän, verwandelt. Weniger zweckmäfsig ist es, das erhaltene Schwefelmolybdän auf einem gewogenen Filtrum zu trocknen, was im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen müfste, weil es beim Trocknen an der Luft sich oxydiren würde, und eine getrocknete gewogene Quantität davon mit Königswasser zu digeriren. Das Molyb-

dän verwandelt sich in Molybdänsäure, die im Königswasser aufgelöst bleibt, und der Schwefel wird zum Theil ausgeschieden, zum Theil in Schwefelsäure umgeändert. Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filtrum, trocknet ihn darauf und wägt ihn. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure; die Menge des Schwefels berechnet man dann aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Wenn man nun auf diese Weise die Menge des Schwefels in einer gewogenen Menge von Schwefelmolybdän erfahren hat, findet man leicht durch den Verlust die Menge des Molybdäns. Man könnte auch noch die Menge der aufgelösten Molybdänsäure bestimmen, wenn man die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak sättigte, wodurch molybdänsaure Baryterde würde gefällt werden. Es wird aber dadurch, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, B. VII. pag. 280.), die Molybdänsäure nicht vollständig niedergeschlagen, und dann hat man überdies noch in der erhaltenen molybdänsauren Baryterde die Menge der Baryterde zu bestimmen; was deshalb nöthig ist, weil man nicht mit Sicherheit wissen kann, welche Verbindung der Molybdänsäure mit der Baryterde man erhalten hat. Aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelmolybdäns kann man nicht die Menge des Molybdäns berechnen, wie sich von selbst versteht; denn fällt man das Schwefelmolybdän aus einer Auflösung in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium durch eine Säure, so wird es durch Schwefel, der sich neben demselben ausscheidet, verunreinigt.

Durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium kann die Molybdänsäure von den meisten der Oxyde, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, getrennt werden. Es wird die molybdänsaure Verbindung durch einen Ueberschufs einer Säure, wozu man indessen nicht Salpetersäure nehmen mufs, aufgelöst; die Auflösung macht

man ammoniakalisch, und digerirt sie mit einem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns, und fällt dieses aus der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure. — Man mufs diese Methode gleichfalls anwenden, wenn auch das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil auf diese Weise die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas nicht in Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Wenn Molybdänsäure mit einem Alkali oder einer Erde verbunden ist, so kann man zuerst die Auflösung mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium behandeln, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän daraus abscheiden, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen, und wieder bis zur Trockne abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden, und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali, oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst.

XXXVI. Chrom.

Ist in einer Auflösung das Chrom als grünes Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch caustisches Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds mufs man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Verschleuderung etwas verloren gehen kann, wenn die Menge desselben irgend bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel,

der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durch's Glühen wird es in Säuren unauflöslich. — Die vom Chromoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch etwas hiervon aufgelöst; man erhält dies, wenn man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse mit Wasser übergiefst, wobei die kleine Menge des Chromoxyds ungelöst zurückbleibt, deren Gewicht man dann bestimmt.

Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglühten Niederschläge kann dann die Menge der Chromsäure berechnet werden. Auch kann die Fällung der Chromsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen, nachdem vorher die Auflösung neutralisirt worden ist. Das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird geglüht, wodurch grünes Chromoxyd zurück bleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet. Man erhält indessen ein genaueres Resultat, wenn man schon in der Auflösung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die chromsaure Flüssigkeit wird, wenn sie sehr verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Die Reduction wird beschleunigt, wenn man Alkohol hinzusetzt; in diesem Falle entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze,

und

und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak. — Man kann auch durch eine chromsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas streichen lassen, um dadurch die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln; dies bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine andere Säure hinzugesetzt worden ist. Es scheidet sich hierbei Schwefel aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd durch Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist dann aber durchaus nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas hat hinlänglich durchströmen lassen, zu erwärmen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Von andern Substanzen läfst sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, noch durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden. — Wenn die Verbindungen derselben in Säuren auflöslich sind, so trennt man das Chromoxyd von den Alkalien und den alkalischen Erden durch Ammoniak auf eben die Weise, wie man das Eisenoxyd, mit dem es viel Aehnlichkeit hat, von diesen scheidet. Ist Chromsäure mit diesen Substanzen verbunden, so wird sie erst durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelwasserstoffgas in Chromoxyd verwandelt.

Eine sichere Trennung des Chromoxyds von der Talkerde ist nicht bekannt; man könnte zu der Auflösung beider viel Chlorammonium setzen, und dann das Chromoxyd durch Ammoniak fällen, während die Talkerde aufgelöst bleibt.

Von der Thonerde trennt man das Chromoxyd durch caustisches Kali, welches die Thonerde auflöst und

das Chromoxyd ungelöst zurück läfst. Es ist aber hierbei durchaus nöthig, beide Substanzen mit der Auflösung von caustischem Kali längere Zeit zu kochen, weil durch einen Ueberschufs des caustischen Kali's Chromoxyd in der Kälte aufgelöst wird, und sich erst nach längerem Kochen wieder niederschlägt. Aus der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Thonerde durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und durch Fällung mit kohlensaurem oder caustischem Ammoniak. Die Chromsäure mufs, wenn sie von Thonerde soll getrennt werden, erst in Chromoxyd verwandelt werden. Chromoxyd kommt mit Thonerde zusammen oft im Chromeisenstein vor.

Die Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, besonders aber von denen des Eisens, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Von denjenigen dieser Oxyde, die im Ueberschufs von Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. das Zinkoxyd, könnte man wohl das Chromoxyd durch dieses Alkali trennen, doch ist noch nicht untersucht worden, ob die Scheidung auf diese Weise vollständig geschieht.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Eisenoxyd und Eisenoxydul, kann man auf eine ähnliche Weise vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und die Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden (pag. 194. und pag. 312.). Man setzt nämlich zu der Auflösung eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch verhindert wird, dafs bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich weder Chromoxyd noch die Oxyde des Eisens niederschlagen. Darauf versetzt man die klare ammoniakalische Flüssigkeit mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, wodurch nur Schwefeleisen gefällt wird. Man läfst dies an einem etwas erwärmten Ort sich vollständig senken, filtrirt es dann und süfst es mit Wasser aus, zu welchem wasserstoffschwefliges Schwefelam-

monium gesetzt ist. Nach dem Ausstifsen verwandelt man es auf die Weise, wie es pag. 182. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Chromoxyd bestimmt; dies kann nur auf die Weise geschehen, dafs man die Auflösung bis zur Trockne abdampft, und die trockne Masse in einer tarirten Platinschale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis blofs das Chromoxyd zurück geblieben ist. Man bewirkt dies, wie schon pag. 195. gezeigt worden ist, am besten, wenn man die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt, weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Kohle der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War die Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chromoxyd. War sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was bei der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure fast immer der Fall zu sein pflegt, so ist die ganze Menge dieser Erde bei dem Chromoxyde zurück geblieben. Es ist dann nöthig, das unreine Chromoxyd, da es durch's Glühen in Säuren unlöslich geworden ist, in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali zu schmelzen, die geschmolzene Masse in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, das Ganze darauf zu kochen, und durch Ammoniak das Chromoxyd zu fällen.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxyd und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali vollständig gefällt werden, vom Chromoxyde getrennt werden. Man schmilzt nämlich die Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaafs von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel. Das Chromoxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangans, durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bildet sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet ist, behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, worin das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Kali sich auflösen, während Eisenoxyd ungelöst zurück bleibt und auf einem Filtrum ge-

sammelt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und kocht sie so lange, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammoniak gefällt.

Auf diese Weise kann indessen die Verbindung von Chromoxyd und Eisenoxydul, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkömmt, nicht analysirt werden; denn diese wird selbst in sehr fein geschlämmtem Zustande fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zersetzt. Um sie für technische Zwecke zu zerlegen, schmilzt man sie mit salpetersaurem Kali, doch darf diese Methode bei quantitativen Untersuchungen nicht angewandt werden, da das Schmelzen weder im Platintiegel, noch in einem silbernen Tiegel geschehen kann. Will man den Chromeisenstein quantitativ untersuchen, so mufs man ihn im höchst fein geschlämmten Zustande mit caustischem Kali schmelzen. Hierbei hat man dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen mit caustischem Kali erforderlich sind. Da diese später beim Kiesel umständlich beschrieben werden sollen, so wird es nicht nöthig sein, sie hier weiter anzugeben. — Nach dem Schmelzen mit caustischem Kali behandelt man die Masse ebenfalls mit Wasser, wodurch das gebildete chromsaure Kali und das überschüssig hinzugesetzte Kali aufgelöst wird. Das ungelöst zurückbleibende Eisenoxyd löst man in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine kleine Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, die bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zurück bleibt. Man filtrirt diese kleine Quantität der unzersetzten Verbindung von der Auflösung des Eisenoxyds ab; darauf bestimmt man das Gewicht derselben, und zieht dieses von dem der ganzen angewandten Menge von Chromeisenstein ab. Das Eisenoxyd schlägt man durch

Ammoniak nieder, und bestimmt die Quantität desselben; aus der Auflösung des chromsauren Kali's reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, und fällt dies gleichfalls durch Ammoniak. — Enthält der Chromeisenstein Thonerde, was sehr häufig der Fall zu sein pflegt, so befindet sich diese in der Auflösung des chromsauren Kali's, wenn eine hinlängliche Menge des caustischen Kali's angewandt worden ist. Man macht dann gleichfalls die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd; von diesem trennt man darauf die Thonerde nach der Methode, die oben angegeben worden ist. — Das im Chromeisenstein befindliche oxydirte Eisen kann durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, selbst wenn es dabei sehr stark erhitzt wird. Es ist daher nicht möglich, auf die Weise, wie es pag. 200. gezeigt worden ist, mit Bestimmtheit die Oxydationsstufe des Eisens im Chromeisenstein zu erkennen.

Das Chromoxyd und die Chromsäure können von den Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich fällen lassen, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die Chromsäure wird dadurch in Chromoxyd verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf die Weise sehr gut getrennt werden, dafs man beide Oxyde durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Chlorblei bleibt vom Alkohol ungelöst, während das Chromchlorür sich darin auflöst, und aus dieser Auflösung durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen werden kann, doch mufs vorher der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt werden. Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so kocht man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwickelung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoff-

säure aufgelöst, während das Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigkeit nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und süfst es mit Spiritus aus; darauf wird es getrocknet, und nach dem Trocknen gewogen. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Menge des Bleioxyds bestimmen. — Auf diese Weise wird sowohl das chromsäure Bleioxyd, welches im Handel vorkömmt, als auch das, welches sich in der Natur, unter dem Namen Rothbleierz, findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des Rothbleierzes ist es indessen nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. — Silberoxyd kann ebenfalls durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden des Chroms getrennt werden.

Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annal., Bd. IX. pag. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, dafs etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschufs vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich. — Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es

ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

XXXVII. Arsenik.

Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit aufser der Arseniksäure nur Salpetersäure, und gar keine feuerbeständige Substanz, so versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dafs sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Die arsenichte Säure läfst sich nicht gut durch Salpetersäure allein, sondern nur durch Königswasser in Arseniksäure verwandeln; da nun aber die Arseniksäure auf die so eben beschriebene Weise durch Bleioxyd nicht quantitativ bestimmt werden kann, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so ist es am besten, sie aus der Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das mit der arsenichten Säure proportional zusammengesetzt

ist. Man läfst das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer Flüssigkeit, die mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, und süfst es aus; darauf wird es bei sehr gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, dafs in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch selbst in diesem Falle begeht man einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthält, als es der Rechnung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, dafs neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so mufs das gebildete Schwefelarsenik stets weiter untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn blofs arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen kleinen Kolben oder in ein Becherglas, und wägt das rückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergiefst man dasselbe mit Königswasser und läfst es damit digeriren. Das Arsenik wird dadurch in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel verändert sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in

Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süfst ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust giebt die Menge des Arseniks an, aus welcher man die Menge der arsenichten Säure berechnet. — Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, dafs man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit dem Königswasser digerirt hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Auf dieselbe Weise wird auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dafs dies nicht auf oben beschriebene Weise durch Bleioxyd geschehen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder fixe Bestandtheile enthält. Die Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur Fällung irgend einer anderen Substanz durch Schwefelwasserstoffgas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem gebildeten Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arsenichten Säure. Diese Menge kann indessen auch vollständig niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze so lange einer Digestion bei gelinder Wärme aussetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. — Weifs man gewifs, dafs in

der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es dann dieser entspricht; doch mufs man hierbei bedenken, dafs das gefällte Schwefelarsenik überschüssigen Schwefel enthalten mufs, welcher durch Zersetzung des aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. Da dies oft einige Procent betragen kann, so ist es durchaus nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung des Schwefelarseniks, der durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaafs des wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die mit der arsenichten Säure, oder eine solche, die mit der Arseniksäure proportional zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis dafs sie sauer ist Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist durchaus nothwendig, dieses Schwefelarsenik auf die Weise zu untersuchen, wie es so eben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel enthält, der bei der Zersetzung des was-

serstoffschwefligen Schwefelammoniums sich niedergeschlagen hat.

Die Methode, die arsenichte Säure und die Arseniksäure als Schwefelarsenik zu fällen, und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik die Menge des Arseniks zu bestimmen, ist die einzige, welche genügende Resultate giebt. Gewöhnlich fällt man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd, und bestimmt aus dem Gewichte desselben die Menge der Arseniksäure. Diese Methode giebt aber Resultate, mit denen man nicht zufrieden sein darf; ohnehin ist sie mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die andere Methode, wenn in der Auflösung noch andere Metalloxyde vorhanden sind. Da es ferner nothwendig ist, die Menge der Arseniksäure im gebildeten arseniksauren Bleioxyde noch zu bestimmen, wenn man Resultate haben will, die sich der Wahrheit nähern sollen, so ist diese Methode mit weit mehr Umständen verknüpft, als die quantitative Bestimmung des Arseniks als Schwefelarsenik.

Die Trennung der arsenichten Säure oder der Arseniksäure von den Substanzen, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht durch dieses Gas. Man mufs die verdünnte Auflösung sauer machen, und das Gas so lange hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit gesättigt ist; darauf läfst man sie so lange bei sehr gelinder Wärme stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird filtrirt, und auf die Weise bestimmt, wie es oben angeführt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die andern Substanzen. War Eisenoxyd in der Auflösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt worden. — Auf diese Weise werden die Alkalien, die Erden, so wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks, Kobalts, Nickels, Urans, Titans und Chroms, von den Oxyden des Arseniks getrennt.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den so eben genannten Metallen verbunden, so wird die Legirung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; die Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es ist in diesem Falle die Behandlung der Legirung mit Salpetersäure der mit Königswasser gewöhnlich vorzuziehen, weil durch Salpetersäure vorzüglich nur arsenichte Säure, durch Königswasser hingegen vorzüglich Arseniksäure gebildet wird, und letztere schwieriger durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, als erstere.

Von den Oxyden des Cadmiums, Bleies, Wismuths, Kupfers, Silbers und Quecksilbers trennt man die Oxyde des Arseniks durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, ammoniakalisch gemacht; darauf setzt man eine hinlängliche Menge wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums hinzu. Wenn die Menge des Arseniks sehr bedeutend ist, läfst man Alles bei gelinder Wärme längere Zeit mit einem Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium digeriren, und bedeckt so lange das Glas mit einer Glasplatte. Besser ist es, bei grofsen Quantitäten von Arsenik die Digestion bei stärkerer Hitze in einem Kolben vorzunehmen, der mit einem Korke nicht ganz luftdicht verschlossen wird. Nach dem vollständigen Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu dem wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt worden ist. Aus diesen Schwefelmetallen bestimmt man dann die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt sind. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und läfst sie so lange bei gelinder Wärme digeriren, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, wodurch das aufgelöste Schwefelarsenik gefällt wird. Dies filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt das Gewicht desselben, worauf man in demselben die Menge des Schwefels bestimmt, und daraus die des

Arseniks findet. — Die Trennung des Arseniks von den angeführten Metallen geschieht indessen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium nicht vollständig, wenn man nicht die darin unlöslichen Schwefelmetalle gehörige Zeit damit hat digeriren lassen.

Auf dieselbe Weise kann man auch von den Oxyden des Arseniks die Oxyde des Mangans, des Eisens, des Zinks und des Kobalts trennen, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschufs von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium nicht aufgelöst werden. Man zieht sehr oft diese Methode der vor, nach welcher man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Auflösung streichen läfst, um das Arsenik von den genannten Oxyden zu trennen. Aber auch in diesem Falle mufs man die unlöslichen Schwefelmetalle gehörig mit dem Ueberschusse von wasserstoffschwefligem Schwefelammonium digeriren lassen, weil sie sonst noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten können. Hat man auf diese Weise die Oxyde des Eisens von den Säuren des Arseniks getrennt, so geschieht es häufig, dafs bei der Auflösung des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik ungelöst zurück bleiben; dies ist indessen nicht der Fall, wenn die Digestion mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium mit gehöriger Vorsicht geschehen ist.

Auch die Alkalien und Erden pflegt man wohl durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium von den Säuren des Arseniks zu trennen. Bevor man dies Reagenz anwendet, macht man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak alkalisch. Durch Chlorwasserstoffsäure schlägt man dann das Schwefelarsenik nieder; in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali oder die Erde.

Man pflegt oft, wenn arseniksaure Metalloxyde in Säuren aufgelöst sind, durch ein Uebermaafs von caustischem Kali die Metalloxyde zu fällen. Diese Methode

darf aber nie angewandt werden, wenn man ein Resultat erhalten will, das der Wahrheit sich nähern soll. Wenn auch eine Base durch Alkalien, es mögen nun caustische oder kohlensaure sein, vollständig aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder anderen flüchtigen Säuren gefällt wird, so geschieht dies nicht, wenn Arseniksäure zugleich in der Auflösung enthalten ist. Setzt man so viel des Alkali's hinzu, dafs die Auflösung gerade gesättigt wird, so fällt das arseniksaure Salz nieder; setzt man mehr vom Alkali hinzu, so enthält zwar der Niederschlag weniger Arseniksäure, aber fast nie kann man es durch den gröfsten Ueberschufs von Alkali dahin bringen, dafs alle Arseniksäure der Base vollständig entzogen wird.

Manchmal sucht man auch die Arseniksäure auf die Weise von Basen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, dafs man die arseniksaure Verbindung in Salpetersäure auflöst, darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyde hinzusetzt, und Alles vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft; die überschüssige Salpetersäure wird dadurch verjagt, und von der trocknen Masse löst sich nur das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd, und die früher an Arseniksäure, jetzt aber an Salpetersäure gebundene Base in Wasser auf, während das arseniksaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man berechnet aus dem Gewichte des arseniksauren Bleioxyds die Menge der Arseniksäure gewöhnlich auf die Weise, dafs man die Verbindung als neutral annimmt. Diese Annahme ist indessen nicht richtig; man mufs wenigstens die Menge des Bleioxyds im erhaltenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen. Auch mufs man, um die Menge der Base zu finden, erst aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Bleioxyd entfernen. — Man sieht hieraus, dafs diese Methode nicht verdient angewandt zu werden, wie dies schon oben erörtert worden ist.

Einige Basen, die mit Schwefelsäure Verbindungen

bilden, die in Wasser, oder im schwachen Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so mufs sie vor dem Wägen geglüht werden. Man übergiefst sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Darauf setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt dann die schwefelsaure Baryterde ab, süfst sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so giefst man zu der Verbindung, wenn sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in diesem sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure, und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süfst sie mit Alkohol aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Die meisten sauren arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft nicht aufgelöst. Diese können nur zersetzt werden, wenn man sie in einer Platinschale im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure siedet, und ziem-

lich lange mit dem Sieden anhält; doch mufs dieses nicht so lange fortgesetzt werden, dafs alle Schwefelsäure verraucht. Uebergiefst man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, so löst sie sich vollkommen darin auf, wenn die Base nicht eine von denen ist, die unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit der Schwefelsäure bilden.

Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit andern Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung dieser Methode findet man pag. 327. Die regulinischen Arsenikverbindungen lassen sich indessen lange nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit andern Schwefelmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn man von einer Arsenikverbindung auch nur einige Grammen zur Untersuchung angewandt, und Chlor über die erwärmte Verbindung einen Tag hindurch hat streichen lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die fixen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben mufs dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzbarkeit der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, dafs ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium von den Säuren des Arseniks getrennt werden können.

Die Trennung des Zinnes vom Arsenik ist mit Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt noch nicht überwunden sind.

sind. Man kennt noch keine sichere Trennungsart beider Metalle.

Die Trennung des Antimons vom Arsenik ist gleichfalls mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle im regulinischen Zustande mit einander verbunden, so kann man schon durch blofses Erhitzen beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Diese Methode ist bei der Trennung des Arseniks von andern Metallen nicht anwendbar, weil diese in der Glühhitze gewöhnlich einen Theil, oft aber auch die ganze Menge des mit ihnen verbundenen Arseniks zurück behalten, der auch dann lange nicht vollständig durch Rösten an der Luft wegzutreiben ist. — Um Antimon von Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu glühen. Man kann sich dazu eines solchen Apparats bedienen, wie pag. 210. abgebildet ist; wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, mufs man hierbei darauf sehen, dafs die hintere Glasröhre, welche an die Glaskugel *g* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *g*, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik in der hintern Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spirituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läfst man die Glaskugel erkalten, während das Wasserstoffgas noch immer dadurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine zu starke Hitze zu geben, damit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, dafs man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein mufs,

um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Der Versuch mufs daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur unter dem Namen Scherbenkobalt vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit andern Substanzen verbunden, so dafs die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so müssen beide Metalle auf eine andere Weise von einander getrennt werden. Man verdünnt dann die Auflösung beider mit einer hinreichenden Menge Wasser, wefshalb man sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt, weil sie sonst durch's Verdünnen würde milchicht werden. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so mufs man sie in Königswasser auflösen, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzen, und darauf mit Wasser verdünnen. Durch die Auflösung leitet man dann so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie vollständig damit gesättigt ist, und erwärmt sie darauf, damit die Schwefelmetalle sich vollständig ausscheiden können. Wenn in der Auflösung Arsenikſäure enthalten ist, so sieht man deutlich, dafs zuerst das Schwefelantimon, und weit später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so dafs zuerst eine oranienrothe Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist daher nöthig, durch fleifsiges Umrühren mit einem Glasstab beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt. Das Filtriren geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man die Schwefelmetalle bei höchst gelinder Wärme so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefelmetalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf

erwärmt man das rückständige Schwefelmetall, mit dem Filtrum wiederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die Menge der Schwefelmetalle ergiebt, die zur weiteren Untersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser; am besten geschieht dies auf die Weise, wie es p. 319. beim Oxydiren des Schwefelantimons angegeben ist. Die Auflösung derselben versetzt man darauf mit Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure. Aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde berechnet man den darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das Königswasser nicht oxydirt worden ist. Wenn man nun so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arseniks leicht. Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn darin die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die nähere Beschreibung findet man pag. 320. Man wägt eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf reinigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum Versuche angewandt wird. Wenn der Apparat zusammengesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel erst allmälig und dann stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem ein grofser

Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimon fortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, giebt diese Methode ein Resultat, mit welchem man schon zufrieden sein kann, obgleich es nicht vollkommen genau ist; es weicht jedoch gewöhnlich nur um ein halbes Procent von der Wahrheit ab. — Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen. Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen andern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, ist andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metalle oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehen, denn diese geben Resultate, die sich mehr von der Wahrheit entfernen. — Es ist übrigens nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Destillation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs man bei der angeführten Methode Sorge tragen mufs, nichts von den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es sich, dafs die Operation unter einem Rauchfange, und nicht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt werden mufs.

Man sieht ein, dafs nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein gerin-

ger Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läfst.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik und Antimon mit andern Metallen, oder haben sich die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so löst man die Verbindung in Königswasser, oder wenn sie oxydirt ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die andern Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und fällt aus ihr die übrigen Metalloxyde durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium; denn die Gegenwart der Weinsteinsäure hindert, dafs sie durch andere Fällungsmittel niedergeschlagen werden können. Am schwersten ist es dann, das Nickel zu fällen, da bekanntlich die Fällung desselben durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. — Sind hingegen die mit dem Antimon und Arsenik verbundenen Metalle aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbar, so mufs die Trennung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium geschehen.

Die Trennung und quantitative Bestimmung der arsenichten Säure und der Arseniksäure, wenn beide zusammen in einer Flüssigkeit enthalten sind, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dafs sie noch nicht überwunden worden sind. Man könnte zwar das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und durch die Analyse des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge des Sauerstoffs und des Arseniks finden, woraus sich wohl berechnen liefse, wie viel davon zur arsenichten Säure, und wie viel zur Arseniksäure gehört habe; man mufs indessen bedenken, dafs das so erhaltene Resultat sehr weit von der Wahrheit entfernt sein mufs, weil mit dem Schwefelarsenik

zugleich auch noch freier Schwefel durch Zersetzung des aufgelösten Schwefelwasserstoffs niederfällt, wodurch alle Berechnung unsicher wird.

XXXVIII. Tellur.

Ist das Tellur in einer Auflösung als Oxyd enthalten, und will man es quantitativ bestimmen, so thut man am besten, es durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte Tellur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorgfältig bei gelinder Hitze getrocknet, und wenn es durch erneuertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert, gewogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser wendet man lieber eine Auflösung von schwefligtsaurem Ammoniak an. Ist die Auflösung des Telluroxyds alkalisch, so macht man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt so viel von dieser Säure hinzu, dafs das anfangs gefällte Oxyd in dem Uebermaafs der Säure sich wieder auflöst. Die saure Auflösung erwärmt man in einem Kolben, bis sie gelinde kocht; darauf setzt man nach und nach etwas von der Auflösung des schwefligtsauren Ammoniaks hinzu. Das Tellur scheidet sich dann als ein schwarzes Pulver ab. Die einzige Vorsicht, die man hierbei zu beobachten hat, ist, danach zu sehen, dafs die Auflösung immer freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Enthielt die Auflösung des Telluroxyds Salpetersäure, so ist das erhaltene Resultat unsicher, denn durch die ungebundene Salpetersäure kann leicht etwas reducirtes Tellur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, mufs man vor dem Zusatze des schwefligtsauren Ammoniaks nach und nach Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung setzen, und diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis durch die hinzugefügte Säure die Salpetersäure vollständig zerstört ist. Dafs dies geschehen ist, sieht man, wenn die Auflösung beim Erwärmen nur einen Geruch nach reinem Chlorwasserstoffgas entwickelt, das auch

nicht entfernt nach Chlor riechen darf. Man verdünnt die concentrirte Auflösung mit etwas Wasser, und reducirt darauf das Tellur durch schweflichtsaures Ammoniak.

Das Telluroxyd wird aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als braunschwarzes Schwefeltellur gefällt; es kann hierdurch von den Alkalien und Erden, so wie von den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Urans u. s. w. getrennt werden. Man hat hierbei die Vorsicht zu beobachten, nach der Fällung die Flüssigkeit so lange sehr gelinde zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gebildete Schwefeltellur wird abfiltrirt. Ist man überzeugt, dafs aufser Schwefeltellur kein anderes Schwefelmetall gefällt worden ist, so könnte man wohl das Schwefeltellur auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach dem Trocknen das Gewicht desselben bestimmen, woraus sich dann die Menge des Telluroxyds berechnen liefse. Gewöhnlich aber ist ein Ueberschufs von Schwefel beim Schwefeltellur, da der aufgelöste Schwefelwasserstoff von dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft zersetzt wird; besonders aber ist dies der Fall, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war. Man mufs dann das gebildete Schwefeltellur noch nafs mit dem Filtrum mit Königswasser digeriren, wodurch das Tellur oxydirt wird, während der Schwefel sich theils ausscheidet, theils in Schwefelsäure verwandelt. Man digerirt so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist; dann filtrirt man die Auflösung, zerstört die darin befindliche Salpetersäure durch eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, und reducirt das Tellur durch schweflichtsaures Ammoniak.

Wenn regulinisches Tellur mit den Metallen der Oxyde verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so löst man die metallische Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser auf, und behandelt die mit Wasser ver-

dünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Zum Auflösen der Verbindung mufs man starke Salpetersäure anwenden, weil bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure eine geringe Entwickelung von Tellurwasserstoffgas statt finden könnte.

Das Telluroxyd wird von den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium getrennt; man setzt dies im Uebermaafs zu der Auflösung, welche vorher durch Ammoniak übersättigt sein mufs, und läfst sie damit bei gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wird das Schwefeltellur leicht aufgelöst, während die Schwefelverbindungen der andern Metalle ungelöst zurück bleiben. Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyde verbunden, so wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so behandelt. Aus der Auflösung im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium fällt man das Schwefeltellur durch Chlorwasserstoffsäure, und erwärmt die Flüssigkeit so lange gelinde, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswasser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellur auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist.

Das Tellur, wenn es mit regulinischen Metallen verbunden ist, läfst sich von vielen derselben sehr gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in einem Apparate, wie p. 214. abgebildet ist, eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung, während man Chlor darüber strömen läfst. Es wird so das Chlortellur abdestillirt, während die Verbindungen des Chlors mit den übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurück bleiben. Das Chlortellur leitet man in eine Flasche mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, in welcher sich das Chlortellur auflöst, ohne milchicht zu werden. Aus der Auflösung redu-

cirt man das Tellur durch schweflichtsaures Ammoniak. Auf diese Weise könnte man das Tellur vom Golde, mit welchem es zusammen vorkömmt, trennen.

Wie das Tellur vom Zinn, Antimon, und besonders vom Arsenik quantitativ getrennt werden kann, ist noch nicht gehörig ausgemittelt worden. Das Arsenik kann sowohl, wenn es im regulinischen Zustande mit Tellur, als auch, wenn es als Schwefelarsenik mit Schwefeltellur verbunden ist, nach Berzelius (Poggendorff's Ann., B. VIII. pag. 413.), durch blofse Destillation abgeschieden werden. Es bleibt dann regulinisches Tellur zurück, da auch das Schwefeltellur seinen Schwefelgehalt in der Hitze verliert; hierbei kann indessen leicht etwas Tellur sich mit verflüchtigen.

XXXIX. Selen.

Ist Selen als selenichte Säure in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man es am besten durch schweflichte Säure, und zwar auf ähnliche Weise, wie das Tellur. Man setzt zu der Flüssigkeit, welche die selenichte Säure enthält, und welche durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak. Das Selen wird dadurch in den meisten Fällen sogleich reducirt, und scheidet sich als ein zinnoberrothes Pulver ab, das sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Erhitzt man diese aber bis zum Kochen, so ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich schwarz. Wenn nun bei einem neuen Zusatz von schweflichtsaurem Ammoniak keine rothe Färbung mehr entsteht, wird das reducirte Selen auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgesüfst; darauf wird es höchst vorsichtig getrocknet, und wenn es durch das Trocknen nichts mehr an Gewicht verliert, wird die Menge desselben bestimmt. — Oft wird indessen das Selen durch schweflichte Säure langsamer

reducirt. In jedem Falle ist es am besten, die Flüssigkeit, wenn das Selen sich ausgeschieden hat, von Neuem mit schweflichtsaurem Ammoniak zu versetzen, sie darauf längere Zeit stehen zu lassen, und sie wiederum bis zum Kochen zu erhitzen. Wird dann kein Selen mehr gefällt, so kann man sicher sein, dafs die ganze Menge desselben schon vorher reducirt worden ist.

Enthält die Auflösung, in welcher die selenichte Säure bestimmt werden soll, zugleich auch Salpetersäure so mufs diese vor dem Zusatze des schweflichtsauren Ammoniaks erst vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man erwärmt zu dem Ende die Flüssigkeit auf der Kapelle, und setzt nach und nach so lange Chlorwasserstoffsäure zu der erwärmten Flüssigkeit, bis kein Chlor mehr entwickelt wird. Darauf fällt man das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak.

Ist indessen das Selen als Selensäure in einer Flüssigkeit enthalten, so kann es, nach Mitscherlich (Poggendorff's Annal., B. IX. pag. 630.), nicht daraus durch schweflichte Säure reducirt werden. Man mufs dann die Flüssigkeit so lange mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Selensäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt, und kann dann durch schweflichte Säure oder durch schweflichtsaures Ammoniak, wenn eine Auflösung hiervon nach und nach zu der sauren Flüssigkeit gesetzt wird, reducirt werden. — Da es indessen schwer ist, durch Chlorwasserstoffsäure die letzten Spuren von Selensäure zu selenichter Säure zu reduciren, so ist es besser, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde zu fällen. Diese ist in freien verdünnten Säuren so unlöslich, wie schwefelsaure Baryterde. Es ist defshalb gut, die Flüssigkeit, wenn sie ein selensaures Salz aufgelöst enthält, durch etwas Salpetersäure sauer zu machen, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu versetzen. Die

erhaltene selensaure Baryterde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht; nach dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Selensäure.

Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gelber Farbe gefällt wird, so kann das Selen sehr leicht, wenn es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas von den Alkalien und den Erden, so wie von den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinks, Kobalts, Nickels u. s. w., getrennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch nafs vom Filtrum genommen, mit Königswasser übergossen, und damit so lange digerirt, bis das Selen vollständig aufgelöst worden, und nur höchstens etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Besser ist es indessen, durch rauchende Salpetersäure eine vollständige Auflösung zu bewirken, weil der ungelöste Schwefel noch Selen enthalten könnte. Die Auflösung digerirt man alsdann so lange mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollständig zerstört worden ist; darauf verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak. — Da indessen die genannten Substanzen durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der sauren Flüssigkeit durch schweflichtsaures Ammoniak zu fällen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die andern Substanzen zu bestimmen. — Wenn diese im regulinischen Zustande mit Selen verbunden sind, wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser in der Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch früher oxydirt als das Selen, doch löst sich dies bei längerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor man nun schweflichtsaures Ammoniak zu der Auflösung setzt, mufs die Salpetersäure durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäure

mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyden verbunden, so kann die Abscheidung des Selens weder durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selensäure sind. Dann mufs man entweder die Auflösung so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selensäure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt, was besser ist, unmittelbar die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selensäure bestimmt. — Hat man hingegen eine selensaure Verbindung zu analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist, wie z. B. selensaure Baryterde, so mufs man in ihr durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu selenichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Hat man eine Verbindung des Selens mit Metallen, deren Oxyde aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, wie Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber, so löst man sie in Salpetersäure oder Königswasser auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden. Wenn das Selen mit Blei verbunden ist, in welchem Zustande es sich häufig in der Natur findet, so darf die Verbindung nur durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung des Selenbleies das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak, so enthält selbst bei einem gro-

fsen Ueberschusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch selenichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, mufs man, um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, die Auflösung bis zur Trockniſs verdampfen, und die trockne Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, sowohl die selenichte Säure, als auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden ist. Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität des Selens nicht bestimmt werden. Aus der Auflösung des Selenbleies in Königswasser kann man ebenfalls das Selen nicht durch schweflichte Säure niederschlagen, denn es wird neben demselben selenichtsaures Bleioxyd und auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt.

Bei der Trennung des Selenbleies durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung des Antimons und Arseniks von jenen Metallen; die weitere Beschreibung derselben findet man pag. 325. und pag. 348. Obgleich das Schwefelselen sich leicht im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschufs davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung zu setzen, und die Metalle längere Zeit warm damit digeriren zu lassen. Man filtrirt dann das ungelöste Schwefelmetall und süfst es mit Wasser aus, zu welchem wasserstoffschwefliges Schwefelammonium hinzugesetzt worden ist; hierauf bestimmt man darin den Gehalt an Blei nach Methoden, die schon früher angegeben sind. — Die Auflösung des Selens im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und schlägt so das Schwefelselen nieder; man erwärmt die Flüssigkeit so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt darauf das Schwefelselen. Dies wird, noch feucht, durch Königswasser oxydirt, und aus der Auflösung auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist, durch schweflichtsaures Ammoniak

wieder reducirt. — Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten das Schwefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren. — Auf dieselbe Weise können übrigens noch Mangan, Eisen, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

Sind hingegen die Oxyde der Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, mit Selensäure verbunden, so kann man, wenn diese Verbindung in Wasser auflöslich ist, aus dieser Auflösung die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde fällen. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoffgas die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die Selensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen verwandelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst, und wird in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Letztere Methode ist besonders bei der Analyse solcher selensaurer Salze anzuwenden, die im Wasser unlöslich sind, und deren Base durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das selensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung in ein Gefäfs mit Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas davon absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltrirt; die Selensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Die Trennung des Selens von den Metallen kann man noch sehr gut dadurch bewirken, dafs man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den andern nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen, als die Antimon- und Arsenikmetalle, wefshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines eben solchen Apparats, wie pag. 214. abgebildet ist. Es ist

gut, wenn die Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet und rechtwinklicht gebogen ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. — Man bringt eine gewogene Menge der Selenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt diese, wenn der Apparat zusammengesetzt und vollständig mit Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamme, die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Das gebildete Chlorselen fängt sogleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlorür, und fliefst durch die Röhre in die Flasche *k*, welche bis zum dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt sich Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, welches sich zwar nachher gröfstentheils in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch bleibt oft ein kleiner Theil desselben als Kügelchen auf dem Boden der Flasche zurück. Nachher bildet sich nur Selenchlorid, das sich in der rechtwinklichtgebogenen Röhre condensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu dünne ist. Es ist defshalb nothwendig, recht oft das gebildete Selenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben. — Die Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, dafs schon nach einer Stunde alles Selen, bei einer Quantität der Verbindung von einigen Grammen, vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selenchlorid so viel wie möglich von der Kugel weggetrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man läfst alsdann die Kugel allmälig erkalten; nach dem Erkalten schneidet man den Theil der Röhre mit einer scharfen Feile ab, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, und läfst ihn in die Flasche *k* fallen, die man dann schnell verschliefst. — Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die

früher schon angegeben worden sind. Wenn blofs Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit dem Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Verbindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *k* wird so lange erwärmt, bis das freie Chlor sich verflüchtigt hat; darauf setzt man Chlorwasserstoffsäure zu derselben, und fällt das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak. So leicht es indessen ist, das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure vollständig zu fällen, so schwierig geschieht dies, wenn durch eine Auflösung von Selenchlorid in Wasser lange Zeit Chlorgas geströmt hat. Die Auflösung von selenichter Säure färbt sich durch Zusatz von schweflichter Säure nach einigen Augenblicken zinnoberroth; in dieser Auflösung erhält man aber oft durch schweflichte Säure sogleich gar keinen Niederschlag, woraus hervorgeht, dafs sich Selensäure gebildet haben mufs. Erst durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure kann man es dahin bringen, dafs das Selen vollständig durch schweflichtsaures Ammoniak gefällt wird. Die vom reducirten Selen abfiltrirte Flüssigkeit mufs man noch längere Zeit aufbewahren, von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und dann mit schweflichtsaurem Ammoniak versetzen, um zu sehen, ob alles Selen vollständig reducirt worden ist. Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist.

Die Trennung des Selens von den Metallen, die zwar

zwar aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, deren Schwefelverbindungen aber im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium auflöslich sind, könnte auf die Weise geschehen, dafs man das Selen in Selensäure, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert wird, verwandelt. Magnus (dessen Inaugural-Dissertation: *de Tellurio*, p. 12.) schlägt, um Selen von Tellur und Arsenik zu trennen, folgendes Verfahren vor: Man schmilzt die Verbindung mit salpetersaurem Kali in einer kleinen Porcellanschale über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zusammen, wodurch Telluroxyd-Kali, arseniksaures und selensaures Kali entsteht. Die geschmolzene Masse könnte man, nachdem sie in Wasser aufgelöst worden wäre, durch eine Säure, wozu man indessen nicht Chlorwasserstoffsäure nehmen darf, sauer machen, und dann durch Schwefelwasserstoffgas das Tellur und Arsenik fällen.

Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läfst sich leicht bestimmen. Man findet zuerst die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas oder durch schweflichte Säure, und bestimmt dann die Selensäure als selensaure Baryterde, oder man kann sie auch durch Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reduciren.

XL. Schwefel.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann mit grofser Genauigkeit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dann, und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in

Schwefelsäure, und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgeändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der gröfste Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und noch nach längerer Digestion als zusammengebackne gelbe Klumpen, nach kürzerer oft als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäfses liegt. Da eine vollkommne Oxydirung des Schwefels zu lange Zeit erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf einem genau gewogenen Filtrum. Darauf süfst man den Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die gebildete Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel. Die Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den Gehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder Königswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure, so scheidet sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze Menge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man bedient sich indessen der rauchenden Salpetersäure nicht allgemein, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfodert. Um zu verhüten, dafs bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas der Verbindung durch Wegschleudern verloren geht, legt man die Verbindung

am besten in einen Kolben, und gieſst dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge der Säure hinzugieſsen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Nachher setzt man viel Wasser zu der oxydirten Masse und fällt, wenn aller Schwefel sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Operationen erhalten wird, läſst sich weit schwerer aussüſsen, als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart der Salpetersäure und durch den Ueberschuſs des Baryterdesalzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niedergeschlagen worden ist, die nur durch Aussüſsen mit heiſsem Wasser von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat nur noch in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern in Salpetersäure oder Königswasser aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen groſsen Ueberschuſs dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüſsen fort. Das Aussüſsen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht leicht. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Nach dieser Methode können die meisten der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Metallen untersucht werden. Die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Cadmium und Kupfer werden alle auf die eben beschriebene Weise behandelt, doch dürfen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan und auch einige

Verbindungen des Schwefels mit Eisen, nur mit einer etwas starken, und wo möglich heifsen Salpetersäure, oder mit starkem und heifsem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt finden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Auch ist es besser, die genannten Verbindungen gepulvert und nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sich zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren, und dann mit einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ein Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen abscheidet, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständigem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt hat, mufs man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel aus dem Filtrum, als sich davon trennen läfst, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein fixer Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Metalls, mit welchem der Schwefel verbunden war. Dieses Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselben gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäure ganz verloren hat. Man berechnet aus dem Gewicht des zurückgebliebenen Oxyds die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd

löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei oft etwas Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach bestimmt. Es pflegt dies sowohl bei den in der Natur gefundenen, als auch oft bei den künstlichen Schwefelverbindungen der Fall zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und legt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Ich wiederhole indessen, dafs man in den geglühten Oxyden gewöhnlich nie Schwefelsäure finden wird, wenn die Mengen derselben sehr gering sind, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxydes gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem bis zwei Centigrammen, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs nicht von rein gelber Farbe.

Andere Schwefelverbindungen erfodern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart. Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, und auf die Weise behandelt, wie es pag. 239. gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist es am besten, die Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie es in diesem Abschnitte weiter unten wird angegeben werden.

Die Verbindung des Schwefels mit Wismuth wird blofs durch reine Salpetersäure, nicht durch Königswasser zersetzt. Der abgeschiedene Schwefel mufs erst mit Was-

ser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden ist, so lange ausgesüfst werden, bis alles Wismuthoxyd ausgewaschen worden ist. Aus der abfiltrirten Auflösung wird erst durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt; die hiervon getrennte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und schlägt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure nieder.

Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls nur durch reine Salpetersäure zersetzt. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser behandelt werden, da blofse Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen, eine Methode, die schon pag. 265. angeführt worden ist.

Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man dann durch den Verlust.

Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; besser ist es indessen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

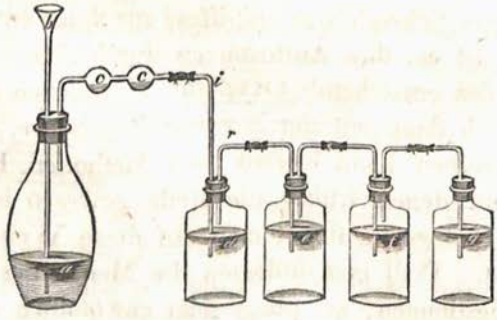
Die Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in

Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so dafs aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Die Verbindungen des Schwefels mit dem Antimon, Arsenik, Tellur, Selen und andern Metallen untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil aus ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Es glückt nur selten, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, dafs dabei kein Verlust statt findet, da selbst diese Säure oft Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickelt Am besten ist es, ihre Auflösungen durch eine Säure zu zersetzen; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und die Menge desselben kann hierauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man auf diese Weise durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch eine Säure entbunden wird; besser

ist es jedoch, das Schwefelwasserstoffgas durch eine Metallauflösung zu leiten, und in dem gebildeten Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu bestimmen. Die Methode, die man dabei anwendet, ist folgende: Man thut die Auflösung des gewogenen Schwefelmetalls, oder die trockne Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde in eine Flasche *a*. Diese verschliefst man luftdicht mit einem Korke, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters *b* beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; aufserdem ist noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre *i* verbunden; die Glasröhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit, und ist aufserhalb der Flasche rechtwinklicht gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, dafs die letzte Flasche *g* nur lose, und nicht luftdicht mit einem

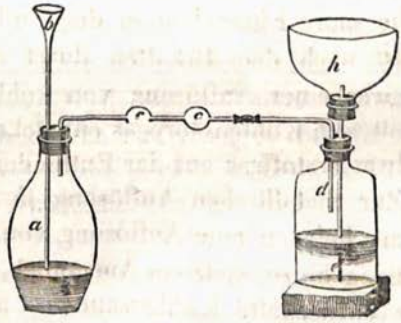


Korke bedeckt ist. Zu der metallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittel ihres Volumens ge-

füllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde wählen; aus dem Gewichte des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies berechnet man dann die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffgases. Besser ist es indessen, die Flaschen mit einer Auflösung von Kupferchlorid zu füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, gieſst man eine neutrale Auflösung desselben, in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch caustisches Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine bloſse Kupferchloridauflösung. — Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit Wasser, daſs der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kömmt; darauf gieſst man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalls bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man muſs darauf sehen, daſs das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei dem raschen Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen kann. Eine langsame Entwickelung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugieſsen der Säure bewirkt; nothwendig ist es, daſs die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen. Wenn die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, muſs man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser gieſsen. Um aber

alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, mufs man, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit erst vorsichtig erhitzen, und darauf, nach dem Erkalten, durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giefsen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die andern Flaschen treibt, worin es absorbirt wird. Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig, es auszusüfsen, sondern man oxydirt es, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieses am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden, und gewöhnliche Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so mufs man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich ausscheidenden Schwefel bestimmen zu können; dies läfst sich jedoch nicht gut machen. — Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welches wohlfeiler ist, anwenden. In diesem Falle müfste man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüfsen; aber während des Aussüfsens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden ist. — Hat man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd angewandt, so darf diese nicht ammoniakalisch gemacht worden sein, wenn man das erhaltene Schwefelblei wägen will, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Schwefels zu bestimmen.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn aufser dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen *d*, *e* und *f* nicht absorbirt werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas. Wenn man gewifs weifs, dafs sich bei der Zersetzung nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäfses, auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre,



die durch ein Cautschuckrohr mit einer andern Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch den Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es steht aber die Röhre *d* nicht in die Flüssigkeit hinein, sondern endigt ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Aufserdem geht nun noch eine gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt, und

ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes grofses Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt, dafs man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schliefst, und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so dafs sie einige Linien aus dem Korke herausteht. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, giefst man vorsichtig durch den Trichter verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, dafs die metallische Auflösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbirt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche *a*, und giefst nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig etwas einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche forttreibt. — Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am liebsten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbirt wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurück geflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, mufs nun auch die Menge des Oxyds bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch die hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann sich indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungs-

flasche reiner Schwefel abgeschieden haben; dies geschieht immer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalls höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. In diesem Fall mufs man darauf sehen, dafs die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets sauer bleibt, selbst nach dem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt. Gewöhnlich geschieht dies auf die Weise, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse glüht; nach Verjagung des ammoniakalischen Salzes besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbunden mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle desselben, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist. Hat man indessen eine gröfsere Menge von dem zu untersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran, eine neue gewogene Menge desselben durch eine Säure zu zersetzen, blofs um die Menge des entstandenen Oxyds zu bestimmen. In diesem Falle braucht man in der andern Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Ammoniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlensaures Kali anwenden. — Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen läfst, wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältnifs des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man dann die Zusammensetzung.

Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können noch auf die Weise analysirt werden, dafs man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparat, wie pag. 214. abgebildet worden ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurück bleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüch-

tigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist. Man mufs bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflichte Säure, welche sich vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man mufs daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flasche, die als Vorlage dient, mit Chlorgas angefüllt ist, was man durch die eigenthümliche Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben. Aufser Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtige Chlorverbindungen von der Glaskugel aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem vollständigen Erkalten den Apparat aus einander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, dafs die Glasröhre bis *h* (pag. 214.) möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bis *h* die Glasröhre ab, und läfst das untere Ende in die Flasche *k* fallen. Hierauf mufs man sogleich die Flasche mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefsen; denn die in dem untern

Theile der Glasröhre befindlichen Chlormetalle werden durch das Wasser in der Flasche *k* plötzlich zersetzt, wobei, vorzüglich wenn eine beträchtliche Menge Chlorschwefel mit zersetzt wird, eine solche Erwärmung entsteht, dafs ein Theil davon leicht als Dampf entweicht, ehe noch das Wasser darauf einwirken kann. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht abgeschnittenen Theile der Glasröhre zurück geblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und spült ihn mit Wasser aus; diese Flüssigkeit gieſst man dann noch in die Flasche *k*. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beiden Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen hat, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergiebt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so verwandelt sich das entstandene Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig dadurch in Kupferchlorid. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch blofse Behandlung mit Wasser getrennt werden.

In der Flüssigkeit der Vorlage sind die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind; aufserdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel darin, deren Menge zuerst bestimmt werden mufs. Wenn man das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der zu análysirenden Substanz, noch sehr lange durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen läfst, kann man es leicht dahin bringen, dafs der anfangs abgeschiedene Schwefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwefelsäure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von einem oder einigen Tagen erfodert, doch braucht man sich während dieser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn man nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr langsam sich entwickeln läfst.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die vorgelegte Flasche höchst gelinde so lange, bis man das freie Chlor verjagt hat. Ist freier Schwefel vorhanden, so wartet man mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit, weil der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern auch, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit hindurch schmierig ist; wenn er vollkommen erhärtet ist, wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von einem andern Baryterdesalze die entstandene Schwefelsäure nieder, und berechnet aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin befindlichen Schwefels. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlorverbindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt worden sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelantimon enthält, und durch Chlorgas zerlegt werden soll, mufs die Flüssigkeit in der Flasche, die zur Vorlage dient, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls den

aus-

ausgeschiedenen Schwefel zuerst ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es gut, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschufs derselben sorgfältig vermeiden mufs. Hierbei ist nur zu erinnern, dafs man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, filtriren mufs, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn läfst man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt stehen, so scheidet sich, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, krystallisirte saure weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Aussüfsen zu befreien ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so mufs ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinsäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhanden ist.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit den andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, dafs alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man läfst daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis aufser Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an seiner Farbe und an den Krystallflittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme

einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läfst sich dadurch von andern leichter flüchtigen Chlormetallen, namentlich vom Chlorantimon, ganz gut unterscheiden, zumal da bei Zersetzung der Schwefelantimonverbindungen durch Chlorgas nur festes Antimonchlorür, und nicht flüssiges Antimonchlorid gebildet wird. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf, und läfst den Apparat erkalten. Der gröfste Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; man trennt es von diesen nach Vorschriften, die früher schon gegeben worden sind. Der weit geringere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von diesen getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen ist, und man defshalb Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auflösen müssen, so schlägt man erst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt dann das Eisen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium; denn auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge des Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen wird nach der Vorschrift, die pag. 189. gegeben worden ist, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zersetzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des gebildeten Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Es ist schon oben, pag. 232., bemerkt worden, dafs nur das wasserhaltige, nicht das wasserfreie Chlorzink leicht flüchtig ist. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine sehr geringe Menge Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen, von denen man es dann nach Methoden trennt, die schon früher angegeben sind. Ist Antimon in der zu

untersuchenden Substanz enthalten, so fällt man das Zink als Schwefelzink gemeinschaftlich mit dem Schwefeleisen. Diese beiden Schwefelmetalle oxydirt man, und trennt sie dann von einander.

Die Anwendung des Chlorgases zur Zersetzung von Schwefelmetallen ist besonders dann sehr zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Substanz aus sehr vielen Schwefelmetallen besteht. Sie ist die einzige Methode, die man bei der Analyse von Schwefelverbindungen anwenden kann, welche Schwefelantimon und zugleich solche Schwefelverbindungen enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit Chlor bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, die häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Die Metalle dieser Schwefelverbindungen lassen sich zwar sehr gut von einander durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium trennen, dann kann aber natürlich nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden. Will man diese Metalle durch Königswasser oxydiren, so mengt sich unlösliches Chlorsilber und schwerlösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; behandelt man sie mit Salpetersäure, so erhält man Antimonoxyd, oder antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte nun wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren; da indessen durch Salpetersäure das Antimonoxyd nicht gänzlich abgeschieden wird, und etwas von demselben immer aufgelöst bleibt, so ist die Methode, durch Chlorgas diese Schwefelmetalle zu zerlegen, allen andern vorzuziehen.

Alle Schwefelmetalle werden durch Chlorgas zersetzt, doch geschieht die Zersetzung nicht bei allen gleich leicht. Vorzüglich lassen sich die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, welche zu Verbindungen gehören, die Berzelius Schwefelsalze genannt hat, sehr leicht, und in kurzer Zeit ganz vollständig zersetzen. Um diese Sub-

stanzen zu zerlegen ist daher besonders die Behandlung mit Chlorgas anzurathen, vorzüglich, wenn das Schwefelantimon oder das Schwefelarsenik mit solchen Schwefelmetallen verbunden ist, deren Metalle aus sauren Auflösungen gefällt werden, wie dies fast immer der Fall ist. Wenn indessen Schwefelantimon oder Schwefelarsenik nur mit den Schwefelverbindungen des Eisens oder anderer Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, verbunden ist, so ist das Oxydiren durch Königswasser der Behandlung mit Chlorgas vorzuziehen. Man löst dann die Schwefelmetalle in Königswasser auf, und setzt, wenn Schwefelantimon zugegen ist, Weinsteinsäure zu der Auflösung, die man noch durch Wasser gehörig verdünnt. Darauf filtrirt man den abgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das überschüssig hinzugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und das Arsenik. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und schlägt dann das Eisen, oder die andern, durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle, durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium nieder; wegen Gegenwart der Weinsteinsäure kann man sich hierzu keines anderen Fällungsmittels bedienen. — Nur wenn Nickel vorhanden ist, mufs, da sich dieses aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium schwer fällen läfst, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, sind nach einer Stunde, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlor

gas gefüllt hatte, und wo man anfing die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Unter den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Nicht so leicht werden einfache Schwefelmetalle zersetzt. Weit langsamer sind Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenik- oder Antimonmetallen zu zersetzen, wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspiesglanzerz. Man kann diese Verbindungen bei Quantitäten von nur wenigen Grammen zwölf Stunden und noch länger erhitzen, während man Chlorgas darüber streichen läfst, ohne dafs dadurch eine vollständige Zersetzung erfolgt.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so mufs man die fixen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen, und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt, und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den fixen Chlormetallen Chlorsilber enthalten ist, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies wohl durch Ammoniak auflösen, da indessen geschmolzenes Chlorsilber schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwikkelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen durchaus nothwendig, alle in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie fast alle in Stücken bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als Vorlage dient, geworfen werden können. — Die andern Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie pag. 219. abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkömmt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen; dies darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist.

Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalls, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie pag. 201. abgebildet ist, zerlegt. Das entstehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das Wasser, welches durch den Sauerstoff des Oxyds gebildet wird, theils in der Glaskugel *g* sich condensirt, theils in der Röhre *h*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, absorbirt wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Metalls, so wie die des gebildeten Wassers, und findet

daraus leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des Oxyds ergiebt sich die des Schwefelmetalls. Enthält die Verbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder wendet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur Untersuchung an, so kann man die Glaskugel *g* fortlassen, und die Glasröhre der Kugel *e* unmittelbar mit der Röhre *h* verbinden. Diese Methode der Analyse ist einer andern vorzuziehen, nach welcher man das Antimonoxyd durch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz, wie z. B. Weinstein, vom Schwefelantimon zu trennen sucht. Ist die zu untersuchende Verbindung in einem sehr fein zertheilten Zustande, so kann durch anhaltendes Kochen mit Weinstein und Wasser Schwefelantimon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesem Zustande durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so mufs man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oder Königswasser, und bestimmt die Menge des Schwefels, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf bestimmt man die Menge des Metalloxydes, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann leicht die Menge des Schwefelmetalls, und auch die des Oxyds.

Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergiebt sich zum Theil schon von selbst aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes; aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die

überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung unlöslich in Wasser, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, mufs man einen andern Weg einschlagen. Solche schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron gekocht wird. Man erhält dann kohlensaure Kalkerde, die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süfst sie darauf aus, trocknet sie, und bestimmt dann das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem Wägen glühen, aber da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren kann, so mufs die geglühte Kalkerde wie geglühte oxalsaure Kalkerde mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, pag. 148., angegeben ist. Die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die aufser schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die andern, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur

vollständig durch kohlensaures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmilzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlensaurem Alkali gemengt, und dann einem solchen Feuer ausgesetzt, dafs die Mengung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so mufs man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, dafs die Masse nicht ordentlich zusammenfliefst. — Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde ungelöst zurück, welche nach dem Aussüfsen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden; in der Auflösung bestimmt man dann die Menge jeder Erde nach früher angeführten Methoden. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält, aufser schwefelsaurem Alkali, noch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali; man übersättigt sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der sauren Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der in derselben befindlichen Schwefelsäure, die auch in der untersuchten Verbindung enthalten war.

Enthält die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so wird nach dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, bei der Behandlung mit Wasser, eine Spur von Bleioxyd aufgelöst. Man fällt diese aus der Auflösung, wenn man die Menge der Schwefelsäure nicht bestimmen will, unmittelbar durch etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelblei. Will man aber auch die Menge der Schwefelsäure in der Auflösung bestimmen, so übersättigt

man die Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde; zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann etwas Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die Spuren von Blei als Schwefelblei gefällt werden. — Was von der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse, bei der Behandlung mit Wasser, ungelöst zurück geblieben ist, besteht aus Bleioxyd. Man glüht dies, wenn es rein ist, in einem kleinen Porcellantiegel, und bestimmt die Menge desselben; oder man löst es, wenn es andere Bestandtheile, wie z. B. Eisenoxyd enthält, in Salpetersäure auf, und trennt es von den fremden Bestandtheilen auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Die Verbindungen der andern Säuren des Schwefels mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dafs man sie oxydirt, und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die so eben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen mufs indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen, und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird; in der Kälte geschieht dies bei Auflösungen unterschwefelsaurer Salze nicht. Um jedem Entweichen von schwefligtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Säure. Die unterschweflichtsauren Salze setzen hierbei Schwefel ab, der durch die fernere Digestion zum Theil, manchmal auch ganz aufgelöst und in Schwefelsäure verwandelt wird. — Auf dieselbe Weise werden auch die Auflösungen der Säuren des Schwefels, die weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure enthalten, behandelt.

Wenn man die Verbindungen der Säuren des Schwe-

fels, die weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure enthalten, mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie mit starker Salpetersäure. Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man es, wenn die Base nicht flüchtig ist, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht; hat man hingegen ein unterschwefelsäures oder ein unterschweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man dies nur dann glühen, wenn man eine gewisse Quantität Base vor dem Glühen hinzusetzt, weil die Verbindungen dieser beiden Säuren, bei der Behandlung mit starker Salpetersäure, in saure schwefelsaure Salze verwandelt werden.

Um trockne unterschwefelsaure Salze zu untersuchen, braucht man sie nicht erst mit Salpetersäure oder Königswasser zu behandeln; man hat nur nöthig, eine gewogene Quantität davon zu glühen. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. Die in dem schwefelsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so viel Schwefel, als die Unterschwefelsäure in der Verbindung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, woraus sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers ergiebt.

Sind in einer Auflösung mehrere Säuren des Schwefels enthalten, und sollen die Quantitäten derselben bestimmt werden, so kann man auf verschiedene Weise verfahren. — Befinden sich in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, und zwar im ungebundenen Zustande, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschufs, und berechnet aus dem Gewicht der gefällten schwefelsauren Baryterde, die während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden mufs, die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit leitet

man dann entweder einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nachher, um auf diese Weise die überschüssig hinzugesetzte Baryterde zu fällen; oder man verdampft die Auflösung langsam bis zur Trocknifs, wodurch die freie Baryterde mit Kohlensäure verbunden wird, und nachher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück bleibt. In beiden Fällen filtrirt man die kohlensaure Baryterde ab, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Man bestimmt dann den Gehalt an Baryterde im gefällten schwefelsauren Salze, und berechnet daraus die Menge der Unterschwefelsäure, welche zur Sättigung derselben erforderlich ist. — Auf dieselbe Weise geschieht die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure, die man Schwefelweinsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften der Unterschwefelsäure nahe kömmt, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschwefelsäure an Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure bestimmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene Quantitäten der Verbindung zu untersuchen. In der einen bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung derselben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Die andere Quantität der Verbindung behandelt man mit Salpetersäure oder Königswasser, um in derselben die Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure auf die Weise zu oxydiren, wie es oben angegeben worden ist. Wenn dies geschehen ist, fällt man die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, und bestimmt die Menge derselben. Es ergiebt sich aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden sind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxydation

der Unterschwefelsäure entstanden ist, woraus sich dann die Menge der Unterschwefelsäure leicht berechnen läfst.

Sind schwefelsaure Salze mit schweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Quantitäten der Säuren auf eine ähnliche Weise bestimmt werden; es mufs nur zur Bestimmung der Schwefelsäure die Auflösung vor der Fällung derselben durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden.

XLI. Phosphor.

Die Phosphorsäure kann auf eine ähnliche Weise, wie die Arseniksäure, quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, die, aufser Phosphorsäure, nur Salpetersäure enthält. Man setzt zu der Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der trocknen Phosphorsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Die Bestimmung der Phosphorsäure erfordert ebenfalls, dafs in der Auflösung keine Säure enthalten ist, die mit dem Bleioxyd ein Salz bildet, welches durch Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt wird.

Auf eine ähnliche Weise kann man die phosphorichte und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit quantitativ bestimmen. Man setzt dann zu der Auflösung eine gewogene Menge Bleioxyd, und zugleich auch so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, um die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure höher zu oxydiren. Wenn man darauf das Ganze durch Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen gebracht hat, spült man es in eine kleine gewogene Platinschale, und dampft es in dieser bis zur Trocknifs ab; die trockne Masse glüht man dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Der Rück-

stand besteht aus Phosphorsäure und Bleioxyd. Zieht man vom Gewichte desselben das des angewandten Bleioxydes ab, so erfährt man die darin befindliche Menge Phosphorsäure. Aus dem Gewichte der Phosphorsäure berechnet man dann die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure. — Die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das gebildete salpetersaure Bleioxyd beim Glühen des Rückstandes vollständig oxydirt. Beim Glühen mufs man vorsichtig sein, da die Masse sich dabei aufbläht, wodurch leicht ein Verlust verursacht wird. Auch wenn man eine zu grofse Menge Bleioxyd angewandt hat, kann beim Glühen ein Verlust entstehen, da sich dann zu viel salpetersaures Bleioxyd gebildet hat, welches, ehe es zersetzt wird, stark decrepitirt.

Die Trennung der Phosphorsäure von andern Substanzen ist manchmal mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Am genauesten findet man bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen die Menge der Phosphorsäure dadurch, dafs man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Menge der Basen, oder der mit der Phosphorsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Verlust als den Gehalt an Phosphorsäure ansieht.

Von der Schwefelsäure trennt man die Phosphorsäure sehr genau durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, welche, im Ueberschufs hinzugesetzt, aus einer sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde fällt, während phosphorsaure Baryterde aufgelöst bleibt. Aus dem Gewicht der schwefelsauren Baryterde berechnet man die darin befindliche Menge der Schwefelsäure. Man kann nun zwar in der abfiltrirten Flüssigkeit den Gehalt an Phosphorsäure auf die Weise finden, dafs man die Auflösung mit Ammoniak sättigt, wodurch phosphorsaure Baryterde gefällt wird, doch erhält man so kein genaues Resultat. Die phosphorsaure Baryterde wird durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht vollständig gefällt; es bleibt davon

um so viel mehr aufgelöst, je saurer die Flüssigkeit war, da dann eine gröfsere Menge von Ammoniaksalz gebildet wird, welches etwas phosphorsaure Baryterde auflöst. Die Menge der nicht gefällten phosphorsauren Baryterde ist besonders dann nicht unbedeutend, wenn freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung war. Die phosphorsaure Baryterde ist in einer Auflösung von Chlorammonium so auflöslich, dafs eine Auflösung von Chlorbaryum, zu einer Auflösung von Phosphorsäure, die zugleich eine sehr grofse Menge Chlorwasserstoffsäure enthält, gesetzt, und mit Ammoniak übersättigt, oft gar keinen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde giebt.

Die Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks geschieht sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas, welches, durch die saure Auflösung geleitet, nur die Säuren des Arseniks als Schwefelarsenik fällt, während die Phosphorsäure nicht dadurch verändert wird. Man bestimmt dann aus dem Gewicht des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge der arsenichten Säure oder der Arseniksäure auf die Weise, wie es oben, pag. 344., angegeben worden ist. Will man in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Phosphorsäure bestimmen, so geschieht dies durch Bleioxyd nach der oben angegebenen Methode. Es versteht sich indessen, dafs in der Auflösung nur Salpetersäure, und keine solche Säuren zugegen sein dürfen, die mit dem Bleioxyd feuerbeständige Salze bilden; auch mufs jede Spur von Schwefelwasserstoff vorher auf's sorgfältigste aus der Flüssigkeit entfernt werden. — Auf dieselbe Weise könnte die Phosphorsäure vom Telluroxyd und von der selenichten Säure getrennt werden, wenn diese mit Phosphorsäure zusammen in Verbindungen vorkommen sollten, doch würden sie sich wohl noch besser durch Behandlung mit schweflichter Säure abscheiden lassen.

Ist Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers, des

Quecksilbers, des Zinnes, oder des Antimons verbunden, so löst man eine abgewogene Menge der Verbindung in einer Säure auf, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht, wenn Bleioxyd oder Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man dann mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall behandelt man auf die Weise, wie es früher angegeben ist, und bestimmt die Menge des Oxyds. Der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt sich dann aus dem Verlust.

Wenn Phosphorsäure mit Silberoxyd oder Bleioxyd verbunden ist, so kann man auf eine andere Weise verfahren. Man löst dann die Verbindung nur in Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnet man die Menge des Silberoxyds, woraus sich dann die der Phosphorsäure ergiebt. — Ist in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt man dies durch Schwefelsäure, und setzt zu der Auflösung Alkohol; es scheidet sich dann das schwefelsaure Bleioxyd vollständig aus, da es in einer spirituösen Auflösung ganz unauflöslich ist. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Bleioxyds berechnet man die Menge des Bleioxyds, woraus sich die der Phosphorsäure ergiebt.

Besteht eine zu untersuchende Substanz aus Phosphorsäure, aus Arseniksäure und einem der genannten Metalloxyde, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig fällen lassen, — Verbindungen, die in der Natur vorkommen, und in welchen sich die Phosphorsäure und die Arseniksäure, da sie isomorph sind, in den verschiedenartigsten Verhältnissen vertauschen können, — so kann die Analyse nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu sich in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen Fällen Salpetersäure

am besten eignet. Nach der einen Methode verdünnt man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die Arseniksäure als Schwefelmetalle. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall trennt man darauf von einander, und bestimmt daraus den Gehalt an Arseniksäure und an Metalloxyd. Nach der andern Methode übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und setzt eine hinreichende Menge wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums hinzu, um blofs das Metalloxyd als Schwefelmetall niederzuschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann durch Chlorwasserstoffsäure das Schwefelarsenik. In diesem Falle dürfen die Oxyde des Antimons und des Zinnes nicht in der Substanz enthalten sein, weil sich die Schwefelverbindungen beider Metalle, wie das Schwefelarsenik, in einem Ueberschufs des wasserstoffschwefligen Schwefelammoniums auflösen. Da schon früher an den gehörigen Orten alle Vorsichtsmaafsregeln angegeben sind, die bei Untersuchungen dieser Art nicht versäumt werden dürfen, so kann die Beschreibung derselben hier übergangen werden. Wenn man nun die Menge der Arseniksäure und die des Metalloxyds gefunden hat, berechnet man die Menge der Phosphorsäure, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas noch durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Ist Phosphorsäure mit den Oxyden des Kobalts, des Zinkes, des Eisens, oder des Mangans verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch wasserstoffschwefliges Schwe-

felammonium als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen, wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium vollständig zersetzt, so dafs das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Aus dem Gewicht des Schwefelmetalls bestimmt man die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäfsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu untersuchen, da die früher angeführte Methode, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher ist.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden, die sich weder aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, noch aus einer ammoniakalischen durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällen lassen, wie die Oxyde des Chroms, des Urans und des Nickels, sind schwieriger zu untersuchen. Die Verbindung des Nickeloxyds mit der Phosphorsäure könnte man wohl in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auflösung mit Ammoniak sättigen, um durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium das Nickeloxyd als Schwefelnickel zu fällen; doch hat diese Operation, wie schon pag. 229. erwähnt worden ist, ihre Schwierigkeiten. Bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Chromoxyd und dem Uranoxyd kann diese Methode gar nicht angewandt werden. Um daher die Menge dieser Metalloxyde in

einer solchen Verbindung zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: Man mengt eine gewogene Quantität davon mit ungefähr dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder kohlensauren Natron in einem grofsen Platintiegel zusammen, und glüht sie damit. Die geglühte Masse behandelt man alsdann mit Wasser, worin sich das entstandene phosphorsaure und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auflöst, während die Metalloxyde ungelöst zurück bleiben. Man süfst diese mit Wasser aus, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Menge der Phosphorsäure, die mit den Metalloxyden verbunden war, ergiebt sich dann aus dem Verlust. — Man mufs immer die ungelöst zurück gebliebenen Metalloxyde in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und wiederum fällen, weil sie gewöhnlich nicht unbeträchtliche Mengen von Alkali enthalten, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind; dies ist besonders der Fall, wenn man Uranoxyd auf diese Weise von der Phosphorsäure getrennt hat. Das Uran bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Uranoxyd-Kali oder Natron zurück; man mufs es in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und durch Ammoniak fällen. Der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorammonium gewaschen, darauf geglüht, und nach dem Glühen gewogen. — Berzelius hat sich dieser Methode bedient, um in dem Uranit, einer in der Natur vorkommenden Verbindung, die Phosphorsäure von dem Uranoxyde zu trennen.

Die Trennung der Phosphorsäure von Metalloxyden kann überhaupt bei mehreren phosphorsauren Metalloxyden durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali bewirkt werden, wenn die Metalloxyde in kohlensaurem und auch in caustischem Alkali vollkommen unauflöslich sind. Besser ist es indessen, die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium zu fällen, da diese

Methode der Trennung sicherer und mit weniger Schwierigkeiten verknüpft ist.

Die Verbindungen des Phosphors mit solchen Metallen, die sich aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällen lassen, übergiefst man mit Salpetersäure oder Königswasser, und erwärmt sie damit; sie lösen sich dann vollkommen, selbst wenn sie auch viel Phosphor enthalten, ohne Rückstand von Phosphor auf. Die Auflösung wird auf dieselbe Weise behandelt, wie die saure Auflösung eines phosphorsauren Metalloxydes. Es giebt indessen nur wenige Metalle, die sich mit dem Phosphor zu Phosphormetallen verbinden. Vorzüglich sind dies nur Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, doch können diese sich in vielen Verhältnissen mit dem Phosphor vereinigen. — Von Chlorwasserstoffsäure werden die Phosphorverbindungen der Metalle, die mit Hülfe einer Säure das Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar nicht, auch nicht in der Wärme, angegriffen.

Die Trennung der Phosphorsäure von den nicht alkalischen Erden ist oft mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Die Phosphorsäure bildet mit ihnen Verbindungen, die den reinen Erden so ähnlich sind, dafs selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure oft ganz übersehen haben.

Mit der Yttererde bildet die Phosphorsäure eine Verbindung, die in der Natur vorkömmt; um beide von einander zu trennen, schmilzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. pag. 204.), die Verbindung mit kohlensaurem Natron zusammen. Die geschmolzene Masse behandelt man dann mit Wasser; in diesem löst sich phosphorsaures und kohlensaures Natron auf, während Yttererde zurück bleibt.

Ganz besonders schwierig ist es, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen. Die phosphorsaure Thon-

erde verhält sich gegen caustisches Kali ungefähr so, wie reine Thonerde. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron kann die Phosphorsäure von der Thonerde nicht getrennt werden, da die phosphorsaure Thonerde in einer Auflösung von kohlensaurem Natron auflöslich ist. Nach Berzelius (*Annales de Chemie et de Physique, T. XII. pag.* 15.) geschieht die Analyse dieser Verbindung auf folgende Weise: Zuerst wird die nöthige Menge davon fein gepulvert und gewogen; darauf wird sie mit höchst fein gepulverter reiner Kieselsäure und mit kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gemengt, und während einer halben Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt. Besteht die Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so macht man das Gemenge so, dafs es aus zwei Theilen der Verbindung, $1\frac{1}{2}$ Theilen Kieselsäure und ungefähr 6 Theilen kohlensauren Natrons besteht. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse kieselsaurer Substanzen erhalten hat, pafst hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch eben so gut fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Die geglühte Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich phosphorsaures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Natron. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure, verbunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quantität von kieselsaurem Natron hat sich noch mit aufgelöst; um diese zu fällen, setzt man zu der Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läfst sie damit digeriren. Den so erhaltenen kleinen Niederschlag vereinigt man mit der durch Wasser nicht gelösten Masse. Diese übergiefst man dann mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft das Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis zur vollkommnen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockne Masse befeuchtet man nun gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze

Menge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die Thonerde hat sich aufgelöst, und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Sind noch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben der Thonerde aufgelöst. Die Menge der Phosphorsäure bestimmt man gewöhnlich durch den Verlust, wenn sich in der Verbindung keine andere Säure neben derselben befindet, die mit Natron ein auflösliches Salz bildet. Will man indessen den Gehalt an Phosphorsäure so genau, wie es sich thun läfst, unmittelbar bestimmen, so mufs man Methoden anwenden, die weiter unten werden beschrieben werden.

Die Methode, deren sich Fuchs bedient, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen (Schweigger's Jahrb., T. XXIV. pag. 127.), ist folgende: Man löst die gewogene Verbindung in einer Auflösung von caustischem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Auflösung von kieselsaurem Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit) hinzu. Man erhält eine dicke schleimartige Masse, die man mit Wasser verdünnt, und darauf bis zum Sieden erhitzt; hierbei setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerde-Kali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure entstandene Gallerte bis zur Trocknifs ab; die Kieselsäure wird dann auf dieselbe Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die vom kieselsauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten ist.

Ob die Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde auf die Weise genau kann ausgeführt werden, dafs man die Verbindung mit kohlensaurem Kali glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, ist noch nicht durch Versuche ausgemacht worden.

Die Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, Strontianerde und der Baryterde, ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden, und giebt sehr genaue Resultate. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf. Wenn nun die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich auf diese Weise aus dem Verluste. — Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, setzt man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süfst sie noch mit Spiritus aus, und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet. Die Menge der Phosphorsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Auch wenn die Phosphorsäure mit den beiden Alkalien, Kali und Natron, verbunden ist, geschieht die quantitative Bestimmung derselben, nach Mitscherlich (*Annales de Chemie et de Physique, T. XIX. pag.* 369.), am besten auf die Weise, dafs man die Menge der Base bestimmt, und den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust findet. Man löst eine gewogene Quantität der phosphorsauren Verbindung in Wasser auf, und setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschufs. Die Phosphorsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und wird völlig gefällt, selbst wenn die analysirte Verbindung eine saure phosphorsaure ist, da die Fällung fast ganz unlöslich in Essigsäure ist. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der abfil-

trirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen, doch ist es besser, und mit weniger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu setzen, und darauf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlensaures Salz gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Alkali's; wenn dies nicht mit grofser Genauigkeit geschehen kann, wie z. B. beim kohlensauren Kali, behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewicht des Chlormetalls oder des schwefelsauren Salzes den Alkaligehalt der phosphorsauren Verbindung. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich dann durch den Verlust. — Zur Fällung der Phosphorsäure kann man statt des essigsauren Bleioxyds nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Chlorbaryum anwenden. Die phosphorsaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser; auch wird die Löslichkeit derselben bedeutend vermehrt, wenn die zu untersuchende phosphorsaure Verbindung ein saures Salz ist, und defshalb Ammoniak zur Auflösung derselben gesetzt werden mufs. Die überschüssig zugesetzte Baryterde kann nicht so gut durch kohlensaures Ammoniak, wie durch Schwefelsäure fortgeschafft werden; fällt man sie durch Schwefelsäure, und hat man vorher Ammoniak zu der Auflösung des phosphorsauren Salzes hinzugefügt, so entsteht zugleich schwefelsaures Ammoniak, welches man von einem feuerbeständigen schwefelsauren alkalischen Salze durch Glühen nicht gut forttreiben kann, ohne einen Verlust zu verursachen.

Besondere Schwierigkeiten finden bei der Trennung des Lithions von der Phosphorsäure statt, vorzüglich dann, wenn Natron noch zugegen ist. Berzelius (Poggen-

dorff's Annalen, Band IV. pag. 247.) hat sich folgender Methode bedient, um diese Verbindungen zu zerlegen. Eine gewogene Quantität der Verbindung wird mit der doppelten Menge kohlensaurer Kalkerde in einem Platintiegel gemengt, und zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird mit der gehörigen Sorgfalt zu Pulver gerieben, und mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit enthält dann Kalkerde, und die ganze Menge der Alkalien im kohlensauren Zustande, während phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurück bleibt. Es wird nun die Flüssigkeit mit Oxalsäure gesättigt, die oxalsaure Kalkerde abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs verdunstet, und die trockne Masse geglüht. Das so erhaltene kohlensaure Alkali wird geglüht und gewogen. War noch Natron oder auch Kali zugegen, so werden diese vom Lithion nach Methoden getrennt, die pag. 142. angegeben worden sind.

Die Untersuchung der phosphorsauren Verbindungen wird schwierig, wenn sie mehrere Basen zugleich enthalten, die sich nicht alle aus sauren oder neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällen lassen; z. B. wenn Phosphorsäure mit einem Metalloxyde und zugleich mit einer Erde verbunden ist. Die Untersuchung geschieht dann auf folgende Weise: Man glüht eine gewogene Menge der Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. In den meisten Fällen löst dies nur das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Alkali und das entstandene phosphorsaure Alkali auf. Die Basen, mit denen die Phosphorsäure vorher verbunden war, bleiben ungelöst zurück; man löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt sie nach Methoden, die schon früher angegeben worden sind. Auf diese Weise kann indessen in phosphorsauren Verbindungen die Thonerde nicht von solchen Metalloxyden getrennt werden, die nur aus neutralen Auflösungen durch

wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gefällt werden. — Um in Verbindungen, die phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthalten, die Basen von einander zu trennen, bedient sich Berzelius (Jahresbericht 1822, pag. 121.) einer Methode, die zuerst Herschel (*Edinburgh Phil. Journ. T. VI. pag.* 300.) zur Scheidung des Eisenoxyds von andern Oxyden vorgeschlagen hat. Man löst die Verbindung in einer Säure auf, und oxydirt das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, durch Salpetersäure zu Eisenoxyd. Darauf sättigt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak so genau wie möglich, oder vielmehr so, dafs eine Fällung sich zu zeigen anfängt, und kocht sie dann; hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, während die phosphorsaure Kalkerde aufgelöst bleibt. Diese Methode gründet sich darauf, dafs die neutralen Eisenoxydsalze durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden. Da aber durch die kleine Menge von freier Säure noch etwas Eisenoxyd aufgelöst bleiben kann, so mufs man zu der abfiltrirten Flüssigkeit noch etwas Alkali setzen, und sie noch einmal kochen, bis sie so wenig sauer geworden ist, dafs darin kein Eisenoxyd mehr aufgelöst sein kann. Da das gefällte basische Eisenoxydsalz oft geneigt ist, durch's Filtrum zu gehen, so hat es Berzelius für vortheilhaft gefunden, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen aufgelöster Hausenblase zu klären, wodurch das Eisenoxyd zusammenhängend wird. Das gefällte Eisenoxyd löst man, da es immer Phosphorsäure enthält, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung sättigt man mit Ammoniak, und fällt durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen. Die Flüssigkeit, worin die Kalkerde aufgelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen; darauf fällt man die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol.

Bei der Analyse der phosphorsauren Salze mufs überhaupt noch berücksichtigt werden, dafs zwar alle saure,

neutrale und basische Verbindungen der Phosphorsäure in Säuren auflöslich sind, dafs aber sehr viele saure phosphorsaure Salze in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sich nicht auflösen, wenn sie geglüht worden sind. Diese können auf die Weise zerlegt werden, dafs man eine gewogene Menge davon mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Kali oder Natron schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Mit weniger Umständen ist folgendes Verfahren verbunden: Man pulvert die unlösliche Verbindung, und legt eine gewogene Quantität davon in eine etwas grofse Platinschale; dann übergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, und kocht sie damit längere Zeit, doch mufs man darauf sehen, dafs nicht der ganze Ueberschufs an Schwefelsäure verdampft. Hierauf setzt man vorsichtig Wasser hinzu; es löst sich die Verbindung nun vollkommen auf, wenn die Base des phosphorsauren Salzes nicht eine von denen ist, die mit Schwefelsäure eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung bilden, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Bei allen Scheidungen der Phosphorsäure von den verschiedenen Basen, die bis jetzt abgehandelt worden sind, ist nicht erwähnt worden, wie die Menge der Phosphorsäure unmittelbar bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen bestimmt wird. Die unmittelbare Bestimmung derselben kann nicht mit solcher Genauigkeit geschehen, wie die vieler anderer Substanzen; unstreitig geben die Analysen phosphorsaurer Verbindungen die genauesten Resultate, bei denen die Menge der Base mit Genauigkeit bestimmt, und die der Phosphorsäure aus dem Verluste gefunden wird. In manchen Fällen indessen, vorzüglich dann, wenn sehr viele Basen vorhanden sind, kann es von Nutzen sein, die Menge der Phosphorsäure unmittelbar zu bestimmen. Hat man die Base von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und aus der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch län-

geres Erhitzen jede Spur von Schwefelwasserstoffgas verjagt, so pflegt man die Menge der Phosphorsäure auf folgende Weise zu bestimmen: Man sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt dann die Auflösung eines Salzes hinzu, mit dessen Base die Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung bildet. Hierzu wählt man gewöhnlich essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium. Die Auflösungen der Bleioxydsalze schlagen die Phosphorsäure wohl am besten nieder; es ist dann gut, die Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu sättigen. Hat man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so wird zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium die Phosphorsäure gefällt, es mufs dann aber die phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde rasch filtrirt, und während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie sonst leicht durch kohlensaure Erde verunreinigt wird. Es ist schon oben angeführt, dafs die phosphorsaure Baryterde in einer Flüssigkeit, die ammoniakalische Salze enthält, nicht ganz unlöslich ist. Da die phosphorsaure Kalkerde weniger darin auflöslich zu sein scheint, so bedient man sich lieber einer Auflösung von Chlorcalcium, als von Chlorbaryum, zur Fällung der Phosphorsäure. Ist die Base von der Phosphorsäure durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium getrennt worden, so macht man die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und erwärmt sie so lange, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff verjagt ist. Hierauf scheidet man den ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die Phosphorsäure auf die eben beschriebene Weise. — Enthält die Auflösung, aus welcher die Phosphorsäure gefällt werden soll, kohlensaures Alkali, oder auch caustisches Alkali, so mufs man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer machen, und dann längere Zeit, ungefähr 24 Stunden, lose bedeckt hinstellen, damit die freie Kohlensäure vollständig entweichen kann. Die Fällung der Phosphorsäure aus der

ammoniakalischen Flüssigkeit durch Chlorcalcium geschieht dann am besten in einem Glase, das durch einen Kork verschlossen werden kann; hierdurch wird der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten, und die Bildung der kohlensauren Kalkerde ganz verhindert. Man läfst die phosphorsaure Kalkerde sich in der Flasche gehörig senken, und filtrirt zuerst die darüber stehende Flüssigkeit; hierauf bringt man die phosphorsaure Kalkerde auf's Filtrum, und süfst sie aus.

Man kann nie mit Sicherheit wissen, wie der Niederschlag zusammengesetzt sei, welcher durch Bleioxydsalze, durch Chlorbaryum oder durch Chlorcalcium in Auflösungen phosphorsaurer Salze bewirkt worden ist; es darf daher nie aus dem Gewichte der erhaltenen Fällung die Menge der darin befindlichen Phosphorsäure berechnet werden. Dies ist vorzüglich der Fall, wenn man durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde aus einer ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit gefällt hat; der Niederschlag besteht dann aus Mengungen von neutralen und basischen Salzen in unbestimmten Verhältnissen. Es ist daher durchaus nothwendig, in den erhaltenen Niederschlägen die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Dies geschieht auf dieselbe einfache Weise, die oben schon angeführt worden ist. Man glüht die Menge des erhaltenen Niederschlags; nach dem Glühen behandelt man denselben erst mit Schwefelsäure, und darauf mit Wasser, wenn nämlich der so erhaltene Niederschlag aus Phosphorsäure und Baryterde besteht. Hat man Bleioxyd oder Kalkerde zur Fällung der Phosphorsäure angewandt, so nimmt man Spiritus statt des Wassers. Hierauf bestimmt man das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Verbindung, und berechnet aus diesem die Menge der Baryterde, des Bleioxyds oder der Kalkerde, woraus sich dann die Quantität der Phosphorsäure ergiebt, die in dem erhaltenen Niederschlage mit diesen Basen verbunden war.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure wird noch unsicherer, wenn in der Verbindung zugleich noch Schwefelsäure enthalten ist. Es kann zwar die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht entfernt werden, da hierdurch, wie schon oben bemerkt worden ist, aus der sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde gefällt wird; doch läfst sich dann, aus oben angeführten Gründen, in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der Phosphorsäure nicht vollständig durch Uebersättigung mit Ammoniak als phosphorsaure Baryterde niederschlagen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure zugleich gelingt höchstens nur dann, wenn die Säuren mit Metalloxyden verbunden sind, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden. In diesem Falle löst man die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der verdünnten Auflösung die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den freien Schwefelwasserstoff, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu derselben. Die hierdurch gefällte schwefelsaure Baryterde wird gewogen, und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun vorsichtig bis zur Trocknifs ab, glüht den trocknen Rückstand und bestimmt das Gewicht desselben. Hierauf bestimmt man die Menge der Baryterde im Rückstande, um den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust zu finden; es wird zu dem Ende die geglühte Masse durch Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Gewicht der gebildeten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Baryterde berechnet. Mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde mufs man sehr vorsichtig sein; es mufs nur wenig mehr davon hinzugesetzt werden, als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig ist. Der hinzuzusetzende Ueberschufs richtet sich nach der Menge der Phosphor-

säure. Hat man zu viel salpetersaure Baryterde angewandt, so wird nachher, während des Glühens, bei der Zersetzung der überschüssigen salpetersauren Baryterde, aufser der phosphorsauren Baryterde, noch durch den Zutritt der Luft kohlensaure Baryterde gebildet, wodurch ein ganz unrichtiges Resultat entsteht.

Man pflegt bei Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen oft die Basen durch ein Uebermaafs von caustischem Kali zu fällen, und sie auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen. Nach dieser Methode bekömmt man aber eben so wenig genaue Resultate, wie bei der Trennung der Arseniksäure von den Metalloxyden durch caustisches Kali (pag. 349.). Es ist nur sehr selten möglich, durch einen noch so grofsen Ueberschufs von caustischem Kali dem gefällten Metalloxyde alle Phosphorsäure zu entziehen. — Auch die Methode, nach welcher die Phosphorsäure vor Bestimmung der Basen durch die Auflösung eines Bleioxydsalzes gefällt wird, ist, wie sich auch schon aus dem Vorhergehenden ergiebt, hier eben so wenig anwendbar, wie bei der Bestimmung der Arseniksäure (pag. 350.).

Die Verbindungen der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure mit Basen verwandelt man, wenn man die Menge derselben bestimmen will, in phosphorsaure Salze, und untersucht diese dann nach den Methoden, die so eben gegeben worden sind. Um die Verbindungen der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure in phosphorsaure Salze zu verwandeln, übergiefst man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen flachen Platinschale mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trocknifs ab; den Rückstand glüht man dann vorsichtig. Auf diese Weise erhält man aus den neutralen phosphorichtsauren Verbindungen ein neutrales phosphorsaures Salz; aus den neutralen unterphosphorichtsauren Verbindungen entsteht hingegen ein saures phosphorsaures Salz. — Die quanti-

tative Bestimmung der phosphorichten Säure würde einfacher sein, wenn man nur nöthig hätte, die Verbindungen derselben in Wasser oder in Säuren aufzulösen, und in der Auflösung allein die Menge der Basen zu bestimmen brauchte. Da aber alle phosphorichtsaure Salze Wasser enthalten, das durch gelindes Erhitzen nicht verjagt werden kann, weil es zur Existenz derselben nothwendig ist, so findet man auf diese Weise die Menge der phosphorichten Säure und des Wassers zusammengenommen. Man mufs daher eine gewogene Menge der phosphorichtsauren Verbindung zu einem phosphorsauren Salz oxydiren; dieses wägt man dann, und bestimmt in demselben die Menge der Base. Hierdurch erfährt man zugleich die Menge der durch Oxydation entstandenen Phosphorsäure, woraus man leicht die Menge der phosphorichten Säure, die oxydirt worden ist, berechnet. Wenn man nun so die Menge der Base und der Säure in der phosphorichtsauren Verbindung gefunden hat, ergiebt sich die Menge des darin befindlichen Wassers durch den Verlust. — Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, die Verbindungen derselben mit den andern Basen lösen sich nur in Säuren auf.

Die unterphosphorichtsauren Salze sind alle in Wasser auflöslich; es können daher die Basen aus den Auflösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden verbunden, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, wenn sie sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese durch Fällungsmittel niedergeschlagen, die oben in den Abschnitten, in welchen von ihnen gesprochen worden ist, angegeben sind. — Will man in diesen Salzen die Menge der Säure und die des Wassers, wovon oft die ganze Menge, oft aber nur ein Theil nothwendig zur Existenz der Verbindung erforderlich

lich ist, bestimmen, so übergiefst man eine gewogene Quantität davon mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trocknifs ab; die trockne Masse wird dann geglüht. Hierdurch wird die unterphosphorichte Säure oxydirt. Man wägt nun die Verbindung, und bestimmt in ihr die Menge der Base, wodurch sich auch der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man dann die der unterphosphorichten Säure. Den Gehalt an Wasser findet man auf diese Weise durch den Verlust. Hierbei stöfst man jedoch auf eine besondere Schwierigkeit. Die unterphosphorichtsauren Salze werden durch Behandlung mit Salpetersäure in saure phosphorsaure Salze verwandelt, die nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, und daher sich schwer zerlegen lassen. Um sie auflöslich zu machen, behandelt man sie entweder mit Schwefelsäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, oder man setzt auch, vor der Behandlung mit Salpetersäure, zu den unterphosphorichtsauren Salzen eine gewogene Quantität von Base hinzu.

Befinden sich Phosphorsäure und phosphorichte Säure, oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, und sollen die Mengen derselben einzeln bestimmt werden, so kann dies auf folgende Weise sehr genau geschehen. Man gieſst die Flüssigkeit zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die sehr gesättigt sein mufs, nach und nach in kleinen Mengen. Diese Vorsicht ist nöthig, denn gieſst man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung, oder gar umgekehrt, letztere in erstere, so kann leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, was durchaus vermieden werden mufs. Es setzt sich bald Quecksilberchlorür als perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Man mufs nun die Flüssigkeit sehr viele Tage hindurch warm digeriren, weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst sehr spät und nach längerer Digestion nieder-

fallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es bei der mäfsigsten Wärme so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs berechnet man dann leicht die Menge des Sauerstoffs, welche die phosphorichte Säure oder die unterphosphorichte Säure aufgenommen hat, um in Phosphorsäure verwandelt zu werden, woraus sich die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure ergiebt. Es entspricht nämlich diese Menge des Sauerstoffs der Menge des Chlors im Quecksilberchlorür, da das Quecksilberchlorid die Hälfte seines Gehalts an Chlor verlieren mufs, um in Quecksilberchlorür verwandelt zu werden. — Eine andere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd versetzt, um auf die Weise, wie es oben pag. 397. gezeigt worden ist, die Menge von Phosphorsäure zu bestimmen, die theils in der Flüssigkeit schon enthalten war, theils durch Zersetzung der Salpetersäure aus der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure entsteht. Da man aus dem erstern Versuch weifs, wie viel Phosphorsäure aus der phosphorichten oder aus der unterphosphorichten Säure entsteht, so hat man nur nöthig, diese Menge Phosphorsäure von der ganzen erhaltenen Menge Phosphorsäure abzuziehen, um die in der Verbindung enthaltene Menge dieser Säure zu finden. — Auf diese Weise kann leicht die Säure untersucht werden, welche sich durch Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft bildet. Es kommt nie vor, dafs in einer Flüssigkeit alle drei Säuren des Phosphors zugleich enthalten sind, und ihrer Menge nach einzeln bestimmt werden sollen.

Hat man Verbindungen von phosphorsauren Salzen mit phosphorichtsauren oder mit unterphosphorichtsauren Salzen zu untersuchen, so löst man sie in Wasser, oder wenn sie darin unlöslich sind, in Chlorwasserstoffsäure

auf, macht die Auflösung im erstern Falle durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und verfährt dann auf ähnliche Weise, wie so eben gezeigt worden ist.

XLII. Kiesel.

Die Menge der Kieselsäure in einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit, kann man nur auf die Weise bestimmen, dafs man die Auflösung ganz bis zur Trocknifs abdampft; hat man eine alkalische Auflösung, so mufs diese vorher durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden. Die trockne Masse übergiefst man dann mit Wasser, wobei die Kieselsäure unaufgelöst zurück bleibt. Es wird diese abfiltrirt, ausgesüfst, und in einem Platintiegel geglüht. Vor dem Glühen mufs sie aber vollkommen getrocknet sein, weil sie sonst stäubt, wobei leicht etwas verloren gehen kann. Der Platintiegel wird mit der geglühten Kieselsäure gleich nach dem Glühen mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt, und nach dem Erkalten gewogen. Läfst man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller, als viele andere pulverförmige Substanzen, Feuchtigkeit an.

Die Kieselsäure bildet mit andern Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren sehr leicht zersetzt werden, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Analyse ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Weiter unten wird ein Verzeichnifs zeigen, welche von den Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche nicht dadurch zersetzt werden können.

Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um Vieles einfacher, als die der andern. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbin-

dungen gewöhnlich eine etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure; nur in einigen Fällen nimmt man dazu Salpetersäure, oder auch wohl Schwefelsäure. Obgleich die meisten Verbindungen der Kieselsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie mit dieser im fein zertheilten Zustande digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten hierzu, weil die Anwendung der Schwefelsäure viele andere Nachtheile verursacht, von denen weiter unten die Rede sein wird. — Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird ohne Zusatz von Wasser fein zerrieben, und, damit ein Theil davon genau gewogen werden kann, in einem tarirten Platintiegel höchst gelinde, am besten in der Röhre eines geheitzten Stubenofens, erwärmt. Man mufs sich hierbei besonders hüten, eine Hitze anzuwenden, die den Kochpunkt des Wassers übersteigt, da viele dieser Verbindungen Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die dann zum Theil würden verflüchtigt werden. Auch lassen sich die meisten dieser Verbindungen, wenn die flüchtigen Bestandtheile aus ihnen durch Glühen verjagt worden sind, durch Säuren nicht mehr zersetzen. Die abgewogene Menge der gepulverten Verbindung schüttet man in ein Becherglas, das mit einer Glasplatte gut bedeckt wird, und übergiefst sie darauf mit Chlorwasserstoffsäure. Die verschiedenen Verbindungen der Kieselsäure werden verschieden zersetzt. Bei manchen geschieht die Zersetzung fast augenblicklich; die Kieselsäure scheidet sich als Gallerte aus, und absorbirt, wenn keine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist, alle Säure, wodurch eine aufgequollene, gallertartige, trockne Masse entsteht. Andere Veribndungen werden zwar auch im fein gepulverten Zustande leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch scheidet sich bei der Zersetzung die Kieselsäure als Pulver ab, und bildet keine Gallerte. Noch andere Verbindungen der Kieselsäure lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure nur schwer zersetzen, und müssen

im sehr fein zertheilten Zustande damit lange warm digerirt werden, ehe die Zersetzung erfolgt. — Die zersetzte gallertartige Verbindung behandelt man mit etwas Wasser; es scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab. Bevor man sie abfiltrirt, mufs man untersuchen, ob auch die Verbindung vollständig durch die Säure zersetzt worden ist. Dies geschieht bei allen durch Säure zersetzten Verbindungen der Kieselsäure auf eine einfache Weise: Man reibt mit einem Glasstabe gegen den Boden und gegen die Wände des Gefäfses; hört man dabei ein ähnliches Gekreisch, wie entsteht, wenn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird, so ist die Verbindung noch nicht vollständig zersetzt, denn das Gekreisch rührt von unzersetztem Pulver her. Auch wird man in diesem Falle finden, dafs unter der flockigen Kieselsäure ein schwereres Pulver liegt. Man mufs dann die Flüssigkeit mit der darin suspendirten Kieselsäure abgiefsen, und das unzersetzte Pulver mit einer neuen Quantität Chlorwasserstoffsäure behandeln. Bei Verbindungen, die leicht durch Säuren zersetzt werden, kann indessen in den meisten Fällen dieses unzersetzte Pulver von fremdartigen Stoffen herrühren, die in der zu untersuchenden Verbindung eingesprengt waren, und sich nicht durch Säuren zersetzen lassen. In diesem Falle schlämmt man wieder holt durch Wasser die leichtere Kieselsäure ab, so dafs das unzersetzte Pulver im Gefäfse zurück bleibt. Diese Operation geschieht sehr leicht und erfordert nicht viele Uebung. Den fremdartigen Stoff trocknet man darauf im Gefäfse, und bestimmt das Gewicht desselben, welches man von dem der zur Untersuchung angewandten Verbindung abzieht.

Die Kieselsäure wird filtrirt, und darauf ausgesüfst. Das Wasser läuft dabei nur langsam durch's Filtrum, doch braucht dafür das Auswaschen nicht lange fortgesetzt zu werden, weil die Kieselsäure in diesen Fällen sich leicht aussüfsen läfst. Nach dem Auswaschen wird

sie gut getrocknet, und in einem tarirten Platintiegel geglüht; gleich nach dem Glühen wird der Tiegel mit einem Deckel gut verschlossen, und mit der Kieselsäure gewogen. Auf diese Weise erhält man indessen nicht die ganze Menge Kieselsäure, die in der untersuchten Verbindung enthalten war; eine sehr kleine Menge derselben, die aber ein bis anderthalb Procent nicht übersteigt, ist noch in der sauren Flüssigkeit aufgelöst geblieben, und wird mit den übrigen Substanzen, die noch darin enthalten sind, gefällt.

Man pflegt auch nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen, und die überschüssige Säure zu verjagen, damit bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurück bleibt. Diese Methode ist indessen in den meisten Fällen unzweckmäfsig. Es bleibt wohl dann eine gröfsere Menge Kieselsäure zurück, doch wird ein sehr geringer Theil derselben noch aufgelöst, besonders, da eine solche eingetrocknete Masse in den meisten Fällen nicht sogleich mit Wasser, sondern, wie es weiter unten wird angeführt werden, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden mufs. Da also nicht die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurück bleibt, und kleinere Mengen beim Verfolg der Analyse doch abgeschieden werden müssen, so ist in diesem Falle die Operation des Eintrocknens unnöthig, und mufs, abgesehen davon, dafs sie beschwerlich ist, vorzüglich defshalb vermieden werden, weil dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Durch das Eintrocknen der sauren Flüssigkeit können ferner manche flüchtige Bestandtheile noch ganz verjagt werden. Es haben viele Chemiker bei Analysen dieser Verbindungen die Gegenwart von Stoffen ganz übersehen, die während des Eintrocknens verflüchtigt wurden. Man darf defshalb auch nicht einmal die durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren Verbindungen warm, sondern nur kalt digeriren, und die

warme Digestion nur bei den Substanzen anwenden, die sich schwerer zersetzen lassen.

Da die meisten Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so befinden sie sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Enthält die Verbindung Bleioxyd oder Silberoxyd, so mufs sie durch Salpetersäure, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleies und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurück bleiben. Die Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten indessen nie diese beiden Oxyde; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren, doch lassen sich diese im sehr fein gepulverten Zustande durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen.

Aus der sauren Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, scheidet man nun die übrigen Substanzen nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben worden sind. Der gewöhnlichste Gang bei den Analysen von solchen Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, ist folgender: Wenn die Kieselsäure abgeschieden worden ist, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt etwas davon im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden Thonerde und Eisenoxyd vollständig niedergeschlagen, auch kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul werden dadurch gefällt. Diese Substanzen trennt man auf die Weise von einander, wie es oben pag. 198. angegeben worden ist. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt, und wenn weder Talkerde noch Manganoxydul vorhanden sind, die Quantität eines feuerbeständigen Alkali's dadurch bestimmt, dafs man die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse längere Zeit bis nahe zum Glü-

hen erhitzt; es verflüchtigt sich dann das Chlorammonium und das oxalsaure Ammoniak, während das feuerbeständige Alkali als Chlormetall zurück bleibt. Befindet sich neben dem Alkali zugleich Talkerde, so ist die Bestimmung beider schwieriger, und mufs auf die Weise geschehen, wie es pag. 161. umständlich angegeben worden ist. Wenn indessen kein Alkali zugegen ist, so wird, nach Abscheidung der Kalkerde, die Talkerde durch Behandlung mit kohlensaurem Kali bestimmt.

Hierbei ist nun noch zu erinnern, dafs die meisten der im Gange dieser Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Zu dem Ende werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei dann die kleine Menge von Kieselsäure unaufgelöst zurück bleibt. Diese filtrirt man von der Auflösung ab, und süfst sie aus; darauf glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die im Anfange der Analyse erhalten worden ist. Auf diese Weise bekömmt man noch bei der Auflösung von 3 bis 4 Substanzen kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen, wie es oben schon angeführt worden ist, nur ein bis höchstens anderthalb Procent von der angewandten Menge der Verbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen pflegt man diese ganz zu übersehen. Am mehrsten Kieselsäure erhält man bei der Wiederauflösung der Talkerde, wenn diese durch kohlensaures Kali gefällt worden ist, wobei man sich indessen eines kohlensauren Kali's mufs bedient haben, das ganz frei von Kieselsäure ist. Die Menge derselben kann oft 1 Procent betragen. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxydes erhält man weit weniger Kieselsäure, und die erhaltene kohlensaure Kalkerde löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich

durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Die meisten derselben zersetzen sich, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden; es verbindet sich dann die Kieselsäure mit dem Kali zu kieselsaurem Kali, und die Stoffe, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, werden abgeschieden. Die mit kohlensaurem Kali geschmolzene Masse läfst sich dann durch Behandlung mit Säuren vollständig zersetzen. Bei dieser Analyse sind indessen viele Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten; besonders hat man darauf zu sehen, dafs die kieselsaure Verbindung auf's feinste gepulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, denn sonst wird sie in manchen Fällen nicht vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende Substanz recht fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst in grobe Körner; dies kann in einem Stahlmörser geschehen, doch kann man eben so gut die Substanz in Papier wickeln, und auf einem harten Stein oder einer eisernen Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Stahlmörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver wird darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf einer Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn man glaubt, dafs ein grofser Theil davon hinlänglich fein gepulvert ist, gieſst man Alles in ein Becherglas, und setzt noch mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit einem Glasstabe um, und läfst es einige Augenblicke stehen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. Das feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, und wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. Das grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser, und wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das im Wasser suspendirte Pulver läfst man sich vollständig absetzen; wenn dies geschehen ist, gieſst man das Wasser davon ab, und trocknet das Pulver. In dem abgegossenen Wasser schwimmt nur noch wenig der gepulverten Verbindung; will man dies erhalten, so mufs die Flüssigkeit ver-

dampft werden, da es durch Filtration nicht davon getrennt werden kann. In den meisten Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die zu untersuchende Verbindung auf's feinste gepulvert anzuwenden, braucht man sie nur in einem Achatmörser mit Wasser zu reiben, und darauf mit einer gröfseren Menge Wasser in dem Mörser zu übergiefsen; nach dem Umrühren saugt man dann das Wasser mit dem darin suspendirten Pulver in eine, an beiden Seiten offne Glasröhre auf, und schüttet es in ein Glas. Das gröbste Pulver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers, und wird wieder gerieben.

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart, wie Achat ist, kann man wohl annehmen, dafs sich vom Mörser nichts abgerieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur selten statt findet, so' mufs dies der Fall gewesen sein. Dies ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die Menge des abgeriebenen Achats sich schwer bestimmen läfst. Man hat vorgeschlagen, das grobe Pulver, das im Mörser zerrieben werden soll, genau zu wägen, und nachher aus der Gewichtszunahme des feinen Pulvers die Menge der abgeriebenen Achatmasse zu bestimmen. Da dieses aber sehr schwer ist, und nur selten mit Genauigkeit geschehen kann, so ist es besser, das grobe Pulver in einem kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage, worauf grofse Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen werden können, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher etwas weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse her. Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht, so wird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nachher von dem der erhaltenen Kieselsäure und von dem der zur Untersuchung angewandten kieselsauren Verbindung abgezogen.

Von dem feinen Pulver legt man so viel, wie man zur Analyse bestimmt, in einen kleinen tarirten Platintiegel, und trocknet oder glüht dies in demselben so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt

man das Gewicht desselben. Enthielt die Substanz Eisenoxydul, oder ein anderes Oxyd, dessen Zusammensetzung durch das Glühen verändert wird, so darf man vor dem Wägen das Pulver nicht glühen, sondern nur trocknen. Das gewogene Pulver schüttet man sorgfältig in einen gröfseren Platintiegel; nach dem Herausschütten bleibt eine höchst geringe Menge des Pulvers noch in dem kleinen Tiegel zurück, wefshalb dieser nachher wieder gewogen werden mufs. Man wird finden, dafs gewöhnlich nur einige Milligramme noch darin enthalten sind, die man dann von dem Gewichte des zu analysirenden Pulvers abzieht. Dieses wird in dem grofsen Platintiegel sehr sorgfältig mit dem drei ein halbfachen oder vierfachen Gewichte desselben an reinem kohlensauren Kali, welches vorher in einem erwärmten Mörser mufs zerrieben worden sein, gemengt. Das Mengen geschieht mit einem kleinen Glasstab, und mufs so lange fortgesetzt werden, bis die Mengung auf's innigste erfolgt ist, und keine kleine Klümpchen des Pulvers mehr zu bemerken sind; auch darf man mit dem Mengen nicht zu lange säumen, weil sonst das kohlensaure Kali feucht wird. Was von dem Pulver am Glasstabe hängen bleibt, wird sorgfältig mit einer trocknen Feder davon abgestrichen. — Statt des kohlensauren Kali's kann auch kohlensaures Natron angewandt werden; doch darf dies nur dann geschehen, wenn die kieselsaure Verbindung keine Talkerde enthält, weil die Gegenwart des Natrons leicht Irrungen bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde verursachen kann.

Wenn die Mengung geschehen ist, wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen, und in einen Windofen zwischen Kohlen gestellt. Anfangs giebt man ein schwaches Feuer, welches man bald verstärkt, so dafs der Tiegel während einer halben oder einer ganzen Stunde der Glühhitze ausgesetzt wird. Da ein Platintiegel beim Glühen zwischen Kohlen oft dadurch beschädigt wird, dafs

er sich an manchen Stellen, besonders am Deckel, mit einer geschmolzenen Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure und den Oxyden aus der Asche der Kohlen entsteht, und sich schwer von der äufseren Oberfläche des Tiegels fortschaffen läfst, so stellt man ihn in einen hessischen Tiegel, der aber nicht die gewöhnliche conische, sondern eine cylindrische Form haben mufs, und setzt einen passenden Deckel darauf. Hierdurch bewirkt man zugleich, dafs der Platintiegel nicht umfallen kann, wenn die Kohlen ausgebrannt sind.

Je nachdem die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichen Mengen von hinzugesetztem kohlensauren Kali die Masse im Tiegel vollständig geschmolzen, oder nur zusammengesintert. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Farbe der Masse entweder bläulichgrün oder grün gefärbt, je nachdem weniger oder mehr Mangan zugegen ist. Man kehrt nun den Tiegel über einem Becherglase um, und sucht durch leises Drücken und Biegen die Verbindung los zu brechen, und in das Glas zu schütten. Dies gelingt sehr gut, wenn die Masse blofs zusammengesintert ist; sie kann dann gewöhnlich in einem Stücke vom Tiegel los gemacht werden. Weniger gut gelingt es, wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt, ungeachtet des Biegens, eine grofse Menge der Masse im Tiegel zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und spült so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die letzten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergiefst man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab. Auch gröfsere Theile der Masse können leichter durch Chlorwasserstoffsäure, als durch blofses Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch mufs man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine grofse Menge Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein zu starkes Brausen von entweichender Kohlensäure, wodurch

leicht ein Verlust verursacht werden kann. Enthält die geglühte Masse Mangan, Cerium, oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsgrade dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen wird.

Wenn nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, macht man die über derselben stehende Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei mufs man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden. Wenn das starke Brausen aufgehört hat, setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Ein grofser Theil der Kieselsäure bleibt als zarte Flocken ungelöst, ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzüglich dann der Fall, wenn man eine grofse Menge kohlensauren Kali's angewandt, und zum Ausspülen sehr viel Wasser gebraucht hat, besonders, wenn die Substanz auch nur wenig Kieselsäure enthält. Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende Substanz vollständig durch Glühen mit kohlensaurem Kali zersetzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem Glasstabe an den Wänden und am Boden des Gefäfses; unzersetztes Pulver giebt sich dann durch den entstehenden kreischenden Ton zu erkennen. Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kieselsäure wird bis zur Trocknifs abgedampft; es kann dies in einer Platinschale, oder in Ermangelung derselben, in einer Porcellanschale geschehen. Wenn Mangan, Cerium, oder Chrom vorhanden sind, mufs man die Flüssigkeit immer in einer Porcellanschale abdampfen. Das Abdampfen geschieht auf einer Sandkapelle bei sehr gelinder Hitze, die besonders gegen das Ende nicht zu stark sein darf. Das Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die Flüssigkeit

vor Staub zu bewahren, mufs sehr oft erneuert werden, weil es sehr bald von der entweichenden Chlorwasserstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit so weit abgedampft ist, dafs sie anfängt dickflüssig zu werden, so mufs man nur eine äufserst gelinde Hitze anwenden, denn die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure kann bei stärkerem Erwärmen leicht ein Sprützen verursachen, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man hingegen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze beschleunigen, so mufs man während des Abdampfens die dickliche Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren. Es wird mit dem Erwärmen nicht eher aufgehört, als bis das Abgedampfte vollkommen trocken geworden ist. Nach dem Erkalten wird die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet, und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen. Hierauf übergiefst man die befeuchtete Masse mit Wasser; es werden nun alle Bestandtheile der Substanz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurück bleibt. Diese wird nun abfiltrirt und gehörig ausgesüfst; hierauf läfst man sie vollkommen trocknen, glüht sie dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es pag. 423. bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. — Die einzeln abgeschiedenen Stoffe enthalten bei diesen Analysen ebenfalls sehr kleine Mengen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei genauen Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt werden müssen. — War in der Substanz Eisenoxydul, so hat sich dies durch das Eintrocknen der chlorwasserstoffsauren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt, wefshalb ein Zusatz von Salpetersäure ganz überflüssig ist, und aus andern Rücksichten ganz vermieden werden mufs.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht defshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse anfängt trocken zu werden, und die Hitze verstärkt wird, ihre Säure verlieren, und dadurch in Wasser unlöslich werden. Die Talkerde, die Thonerde und das Eisenoxyd werden vorzüglich durch starkes Eintrocknen gröfstentheils in Wasser unauflöslich. Nur wenn man sie im trocknen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, lösen sie sich nachher in hinzugesetztem Wasser auf; dies geschieht aber durchaus nicht vollständig, wenn man gleich zu der trocknen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Man wird in diesem Falle, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist. Es findet dies nie statt, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockne Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist.

Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die fixen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle, wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz hat, einen Theil derselben durch kohlensaures Kali, um die Menge der Kieselsäure und die der meisten andern Bestandtheile zu bestimmen; einen andern Theil verwendet man dann noch zur Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien. Hierbei treten indessen manche Schwierigkeiten ein, die besonders Ursache davon sind, dafs man nach den meisten Methoden, welche in Vorschlag gebracht worden sind, nie mit der gröfsten Genauigkeit die richtige Menge der Alkalien erhalten kann, sondern fast

immer weniger bekömmt, als in der Substanz wirklich enthalten ist.

Man hat mehrere Methoden, um die Alkalien in solchen kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, quantitativ zu bestimmen. Es sollen nur diejenigen angeführt werden, welche wirklich, bei gehöriger Vorsicht, genaue Resultate geben können. Man kann zu diesem Zwecke die Substanz entweder durch kohlensaure Baryterde, oder durch Flufsspath, oder durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Will man die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure Baryterde zersetzen, so mufs man sie vorher aufserordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Kali zersetzt werden soll. Man wägt dann eine gehörige Menge davon ab, und mengt sie auf's innigste in einem Platintiegel mit dem 5- bis 6fachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlensaurer Baryterde zusammen. Es darf diese nicht aus der Auflösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie dann noch etwas von demselben enthalten könnte. Um sie sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Fällung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden. Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde mufs aufserordentlich genau geschehen, weil hiervon vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Es wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Kali zersetzt, aus dem Grunde, weil das kohlensaure Kali schmilzt, und dadurch doch, auch bei einer unvollkommneren Mengung, mit allen Theilen des Pulvers in Berührung kömmt; durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird daher die Verbindung fast immer vollkommen zersetzt. Die kohlensaure Baryterde schmilzt nicht, sondern sintert nur mit den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen; dies geschieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen der Verbindung mit einer Hülle

von

von kohlensaurer Baryterde umgeben ist. Man mufs daher beim Mengen mit vieler Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens eine halbe Stunde Zeit verwenden. Der Platintiegel wird nach der Mengung einer sehr starken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein mufs, als wenn zur Zersetzung kohlensaures Kali würde angewandt worden sein. Nach vollständigem Erkalten behandelt man die geglühte Masse so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali wäre geschmolzen worden. Es wird die zusammengesinterte Masse in ein Becherglas geschüttet, und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Säure mufs indessen mit Wasser ziemlich verdünnt sein, und darf nicht in zu grofsem Ueberschufs angewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in Chlorwasserstoffsäure, besonders, wenn diese nicht mit vielem Wasser verdünnt worden ist, sich sehr schwer auflöst. Nachdem die Zersetzung der geglühten Masse durch die Säure erfolgt ist, mufs man sorgfältig zusehen, ob noch unzersetztes Pulver vorhanden ist; es pflegt dies sehr oft der Fall zu sein, wenn die Mengung der Substanz mit der kohlensauren Baryterde nicht sehr innig geschehen ist. Es ist dann beinahe besser, wenn man eine hinreichende Menge von der zu untersuchenden Substanz hat, eine neue Analyse anzufangen. Will man dies nicht, so mufs man durch Schlämmen die leichte, flockig ausgeschiedene Kieselsäure von dem schweren, unzersetzten Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird dann dem Gewichte nach bestimmt, und von der angewandten Menge der Substanz abgezogen. Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn die Zerlegung durch kohlensaure Baryterde bewirkt worden ist, gröfser als wenn kohlensaures Kali zur Zersetzung genommen wird; es hat sich doch immer noch eine bedeutende Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Um diese auszuscheiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie es oben pag. 429. beschrieben worden ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur vollkommnen Trocknifs ab. Die trockne

Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure benetzt, und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure ordentlich einwirkt. Hierauf setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man mufs nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer andern Analyse durch Zersetzung mit kohlensaurem Kali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon erfahren hat. Stimmen dann die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, dafs die Substanz durch kohlensaure Baryterde eben so gut aufgeschlossen sei, wie durch kohlensaures Kali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, wird durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man mufs sich hüten, einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die grofse Masse der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird ausgesüfst; es mufs das Aussüfsen lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr grofs, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so lange auszusüfsen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern süfst sie nur so lange aus, bis man glaubt, dafs alles schwefelsaure Alkali ausgesüfst sei. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit caustischem Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Es ist gut, die Quantitäten derselben einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der andern Analyse, wo man die Substanz durch kohlensaures Kali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder

Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind; so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als fixe Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden, und saures schwefelsaures Alkali zurück bleibt. Bei dem Glühen der trocknen Masse mufs man die gröfste Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der gröfste Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockne Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren fixen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorammonium, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorammonium; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlensaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dafs dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in Kochen; hierbei sprützt es ziemlich stark, und kann leicht einen Verlust des fixen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschufs an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockne Masse zu glühen, legt man sie zuerst am besten in eine geräumige Platinschale, weil in dieser am wenigsten durch Sprützen verloren gehen kann; wenn dann fast alle flüchtige Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wasser in eine kleine tarirte Platinschale, oder einen Platintiegel, dampft ihn bis zur Trocknifs ab, und glüht ihn. Da der Rückstand nun aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, so mufs man wäh-

rend des Glühens festes kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen; man erhält dann neutrales schwefelsaures Alkali, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Alkali's berechnet.

Wenn Talkerde zugleich mit einem Alkali in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestimmung des Alkali's noch schwieriger, und mit noch mehr Verlust verbunden. In diesem Falle setzt man zu der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und dann an fixen Bestandtheilen nur Alkali und Talkerde enthält, die Auflösung der sehr kleinen Menge von Talkerde hinzu, die vorher durch Ammoniak gefällt worden ist. Hierauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefelsauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösung von essigsaurer Barytерde auf die Weise von einander, wie es oben, pag. 161., angegeben worden ist.

Da es so schwierig ist, die Menge des schwefelsauren fixen Alkali's richtig zu bestimmen, wenn schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt man bei diesen Analysen oft einen andern Gang. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält dann nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung, und nach dem Glühen der trocknen Masse das Alkali als Chlormetall. Diese Methode giebt indessen kein genaues Resultat. Da die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben ziemlich grofs ist, so wird beim Aussüfsen immer mehr oder weniger davon aufgelöst; die aufgelöste kohlensaure Baryterde wird durch die Gegenwart des Chlorammoniums in der Flüssigkeit in Chlorbaryum verwandelt, so dafs das erhaltene alkalische Chlormetall immer Chlorbaryum enthält.

Statt der kohlensauren Baryterde hat man sich früher zu gleichem Zwecke der salpetersauren Baryterde bedient. Die Anwendung derselben ist aber mit mehr Schwierigkeiten verbunden. Die salpetersaure Baryterde zersetzt sich beim Glühen, und die entstehende reine Baryterde bewirkt allein nur die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Substanz. Da die caustische Baryterde indessen beim Glühen sehr stark die Platintiegel beschädigt, so ist man genöthigt, die Zersetzung in einem Silbertiegel vorzunehmen, welcher aber keine sehr starke Hitze erträgt. Hat man ferner den gröfsten Theil der geglühten Masse durch Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht, und wendet man Chlorwasserstoffsäure an, um sie vollständig von den Wänden des Tiegels los zu machen, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure Chlorsilber. Das Unangenehmste bei dieser Zersetzung ist indessen der Umstand, dafs die salpetersaure Baryterde, wenn sie durch Glühen zersetzt wird, aufserordentlich leicht über den Rand des Tiegels steigt. Am besten wird dies noch auf die Weise verhindert, dafs man zuerst die Mengung des zu untersuchenden Pulvers mit der gepulverten salpetersauren Baryterde (die vorher so stark erhitzt worden ist, dafs sie nicht mehr decrepitirt) im Silbertiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anfangs sehr gelinde, nach und nach aber stärker erhitzt, und damit so lange anhält, bis das Steigen der Masse aufgehört hat, und die salpetersaure Baryterde fast vollständig zersetzt worden ist. Hierauf stellt man den Tiegel zwischen Kohlen, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Wenn die Masse dann erkaltet ist, behandelt man sie ganz eben so, als wenn sie, statt mit salpetersaurer Baryterde, mit kohlensaurer Baryterde behandelt worden wäre. — Da die salpetersaure Baryterde schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung der zu untersuchenden Substanz bewirken, zumal, da die durch's Glühen entstandene caustische Baryterde

kräftiger wirkt, als die kohlensaure; doch wendet man diese Methode nur bei solchen Substanzen zweckmäfsig an, die nicht fein geschlämmt werden können, wie Glimmer, oder auch bei solchen, die der Einwirkung der kohlensauren Baryterde widerstehen.

Die Methode, feuerbeständige Alkalien in den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, vermittelst Flufsspath quantitativ zu bestimmen, ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man mengt einen Theil der fein geschlämmten kieselsäurehaltigen Substanz in einer Platinschale, oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr 5 Theilen Flufsspath, der frei von metallischen Beimengungen sein mufs. Es ist nicht nöthig, den Flufsspath zu schlämmen; er braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, vermittelst eines Platinspatens, so viel concentrirte Schwefelsäure hinzu, dafs die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt; es entwickelt sich Fluorwasserstoffgas und Fluorkieselgas. Man erhöht die Hitze bis zum schwachen Glühen des Platingefäfses, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz ist verflüchtigt worden. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, wefshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, gröfstentheils ungelöst zurück bleibt. Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäfsig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst diese eine Stunde hindurch oder länger kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, gieſst mehr Wasser hinzu, und läfst es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurück bleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde;

sie wird abfiltrirt und ausgesüfst. Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüfst ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüfsungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so mufs man mit dem Aussüfsen so lange fortfahren, bis in dem Aussüfsungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüfsungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gesetzt werden. Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der grofsen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschufs von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, dafs sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und des Eisenoxyds; man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der andern Analyse, wo man die Substanz mit kohlensaurem Kali zersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, dafs noch fast immer im Niederschlag eine Spur von Kalkerde enthalten ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dunstet man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, und wird nun noch mit kohlensaurem Ammoniak geglüht. Das Glühen der trocknen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Hat man eine Platinretorte, so kann man die kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viele Vorzüge vor der des Flufsspaths, da man dann, aufser der Kieselsäure, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat, und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch Flufsspath aufgeschlossen wird, da im letztern Fall das Aussüfsen der grofsen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man mufs sich indessen zu jeder Analyse eine recht concentrirte Fluorwasserstoffsäure frisch bereiten, weil diese Säure nicht aufbewahrt werden kann, und durch längeres Stehen bald von ihrer Stärke verliert. Um die Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, nimmt man gepulverten Flufsspath, der frei von metallischen Einmengungen, besonders frei von Kupferkies sein mufs; es wird dieser in dem untern Theile der Retorte, deren oberer Theil abgenommen werden kann, mit so viel Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Man setzt darauf den oberen Theil der Retorte auf den untern, und führt den Hals derselben in einen Platintiegel, in welchem etwas Wasser enthalten ist. Der Hals der Retorte mufs die Oberfläche des Wassers so berühren, dafs ein Theil des Halses über, ein anderer Theil desselben unter dem Wasserspiegel steht. Durch die schwache Hitze einer kleinen Weingeistlampe destillirt man die Säure über; man fährt hiermit so lange fort, bis die wäfsrige Säure im Platintiegel, nach Entfernung der Retorte, stark rauchend ist, denn nur eine rauchende Säure kann eine vollständige Zersetzung der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Substanz bewirken. Mit dieser Säure übergiefst man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies

in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist so heftig, dafs die Säure gewöhnlich in's Kochen kömmt, und ein Sprützen veranlafst, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäfse würde bewirkt werden. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt dann behutsam Schwefelsäure hinzu; hierauf wird bei einer anfangs sehr geringen, aber nach und nach verstärkten Hitze Alles bis zur Trocknifs abgedampft. Im Anfange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwasserstoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure geht erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschale auf dem Boden schwach glühen mufs. Nach dem Erkalten wird die trockne Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet; wenn diese hinlängliche Zeit eingewirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch Alles, bis auf einen geringen Rückstand an Kieselsäure, aufgelöst wird. Die Kieselsäure läuft beim Filtriren oft mit der Flüssigkeit durch's Filtrum; wenn diese indessen vorher erwärmt wird, läfst sie sich sehr gut abfiltriren. Die abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden oft aus einander gesetzt worden ist. Wenn Kalkerde sich in der Substanz befindet, so kann auch diese vollständig bestimmt werden; da indessen die schwefelsaure Kalkerde in Wasser schwer auflöslich ist, so mufs der unlösliche Rückstand so lange mit Wasser ausgesüfst werden, bis alle schwefelsaure Kalkerde vollständig aufgelöst worden ist. — Das Alkali kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau bestimmt werden, da in allen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks, die vom schwefelsauren fixen Alkali verjagt werden mufs, nur sehr gering sein kann. — Es werden indessen nicht alle kieselsäurehaltige Substanzen durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zerlegt. Man kann jedoch die unvollständige Zerlegung

gleich daran bemerken, dafs dann beim Uebergiefsen der Substanz mit der rauchenden Säure keine starke Einwirkung, und keine sehr starke Hitze entsteht. Von den Substanzen, die der Zersetzung durch kohlensaures Kali widerstehen, hat man Ursach, zu glauben, dafs sie auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Will man in solchen Substanzen den Gehalt an fixem Alkali bestimmen, so geschieht dies am besten durch Zerlegung mit salpetersaurer Baryterde.

Um sich zu diesen Analysen Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, darf man sich keiner Retorte von Blei bedienen, da dann nicht vermieden werden kann, dafs die gebildete Säure etwas Bleioxyd aufgelöst enthält.

Es mufs nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlensauren Kali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen durch eine sehr grofse Härte aus, wefshalb schon bei dem Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten entstehen, dafs dabei etwas von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Ich habe schon oben, pag. 426., davon gesprochen, wie sie noch am besten bestimmt wird. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wäfsrige Fluorwasserstoffsäure nicht zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergiefst das geriebene trockne Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und giefst die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausge-

zogene Pulver wird dann getrocknet. Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man sich des caustischen Kali's, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Gewöhnlich wendet man nicht trocknes caustisches Kali an, sondern übergiefst das fein geschlämmte Pulver in einem grofsen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von caustischem Kali, deren Gehalt an Kali man kennt, und dampft, unter beständigem Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis zur Trocknifs ab, worauf man die eingetrocknete Masse glüht. Dies kann defshalb nur in einem Silbertiegel geschehen, weil ein Platintiegel zu stark vom Kali angegriffen wird. Während des Glühens sprützt die Masse, wefshalb im Anfange nur eine geringe Hitze, die nach und nach verstärkt wird, gegeben werden mufs. Wenn das Kochen aufgehört hat, glüht man dann die Masse so stark, wie es der Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr beschwerlich, nach dem Glühen die Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasserstoffsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselerde kleine Quantitäten von Chlorsilber. Diese grofsen Nachtheile, die bei der Anwendung des caustischen Kali's statt finden, hat Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. pag. 132.) auf folgende Weise glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, doch darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man läfst ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas mehr als einen Theil caustischen Kali's oder Natrons. Hierauf wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht sich dann das caustische Alkali allmälig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu sprützen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt

dann die Hitze so, dafs der Tiegel weifs glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zersetzt worden wäre.

Von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen werden folgende durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt: Apophyllit, Natrolith, Scolezit, Mesolith, Mesole, Analcim, Laumonit, Kaliharmoton, Leucit, Elaeolith, Sodalith, Cronstedtit, Ilvait, Gehlenit, Gadolinit, Allophan, Helvin, Datholith, Botryolith, Hauyn, Nosian, Lasurstein, Eudialith, Orthit, Kieselzinkerz, Dioptas, Meerschaum; Tafelspath, Kieselmalachit, Stilbit, Epistilbit, Heulandit, Anorthit, Titanit (Sphen), Pyrosmalith, Cerit, Cerin, Uranpecherz. Die ersten 27 dieser Verbindungen bilden, im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, eine Gallerte, was bei den 11 letzten nicht der Fall ist, von denen einige nur im sehr fein gepulverten Zustande durch lange fortgesetzte und sehr heifse Digestion vollständig zerlegt werden. Die meisten von ihnen, jedoch nicht alle, widerstehen der Einwirkung der Säuren, wenn sie geglüht worden sind. Einige, aber besonders nur einige von den letztgenannten, werden auch nach dem Glühen durch Säuren zersetzt.

Folgende in der Natur vorkommende Verbindungen widerstehen der Einwirkung der Säuren entweder ganz, oder werden doch im gepulverten Zustande schwer durch dieselben zerlegt, so dafs man sich zur Analyse derselben ihrer nicht bedienen darf. Sie müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zersetzt werden: Feldspath, Albit, Petalit, Spodumen, Natronspodumen, Labrador, Scapolith, Barytharmoton, Olivin, Prehnit, Rothbraunsteinerz, Glimmer, Lepidolith, Talk, Chlorit, Pinit, Achmit, Amphibol, Anthophyllit, Pyroxen, Diallage, Schillerstein, Epidot, Idocras, Granat, Dichroit, Staurolith, Smaragd, Euclas, Turmalin, Axinit, Topas, Chondrodit, Bimstein, Picrosmine, Karpholith, Speckstein, Serpentin, Obsidian, Pechstein.

Von den kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche der Einwirkung der Säuren, und auch dem Schmelzen mit kohlensaurem Kali widerstehen, und nur durch Glühen mit caustischem Kali vollständig zerlegt werden, finden sich nur drei in der Natur, nämlich: Zircon, Cyanit und Cymophan. Andere Verbindungen, welche ebenfalls nur durch Schmelzen mit caustischem Kali zerlegt werden können, und die bisweilen Kieselsäure, aber nur als einen unwesentlichen Bestandtheil, enthalten können, sind schon in frühern Abschnitten erwähnt worden. Es sind dies Corund, Spinell, Gahnit, Candit, Pleonest und Chromeisenstein.

Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so mufs man nie versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein sei. Dies mufs besonders nicht vernachläfsigt werden bei den Analysen der Substanzen, die sich durch kohlensaures Kali nicht gut zersetzen lassen. Die Probe nun, die man zu dem Endzwecke bei jeder erhaltenen Menge von Kieselsäure, und vorzüglich bei kleinen Quantitäten, die man durch Auflösen der andern Bestandtheile in Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hat, anwenden mufs, besteht darin, dafs man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt. Erhält man ein klares farbenloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von andern Stoffen. Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch kohlensaures Kali leicht zerlegen lassen, kann man sich gewöhnlich mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Wenn sich aber die Substanz schwer, und nur durch caustisches Kali zerlegen läfst, so mufs die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann in diesem Falle oft noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein, deren Gegenwart sich aber auf

diese Weise nicht ausmitteln läfst; denn es kann die Menge der Thonerde ziemlich beträchtlich sein, ohne dafs dadurch beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit Soda das Glas unklar wird. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben. Man mufs dann nie unterlassen, einen Theil der erhaltenen Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge kohlensauren Kali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen; die trockne Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und hierauf mit Wasser behandelt. Die von der ungelösten Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit übersättigt man nun mit Ammoniak. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so kann man die Kieselsäure für rein annehmen; entsteht indessen ein Niederschlag, so kann dieser nur von einer fremden Substanz herrühren, die mit der Kieselsäure verbunden war. In den meisten Fällen ist dies Thonerde, denn kieselsäurehaltige Substanzen lassen sich oft vorzüglich aus dem Grunde durch kohlensaures Kali, und selbst durch caustisches Kali nicht vollkommen zersetzen, wenn sie eine zu grofse Menge von Thonerde enthalten.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, läfst sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Da fast alle Basen, mit denen die Kieselsäure verbunden vorkömmt, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd, oder auch Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der Trennung der Kieselsäure

von einigen wenigen Basen sind noch besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, von denen hier noch geredet werden soll.

Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit den Basen enthalten, welche mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Man trennt diese von der Phosphorsäure nach Methoden, die im vorhergehenden Abschnitte angegeben sind. Besser ist es indessen, die kieselsäurehaltige Substanz gleich mit drei bis vier Theilen kohlensauren Kali's in einem Platintiegel zu vermischen, und damit zu glühen. Wird die kieselsäurehaltige Substanz durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so mufs man das geschlämmte Pulver in jedem Falle auf diese Weise behandeln. Die geglühte Masse wird mit Wasser übergossen; man filtrirt das Ungelöste ab, und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich dann die Phosphorsäure, an Kali gebunden; auch ist das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali noch darin enthalten. Das Ungelöste besteht aus Kieselsäure und den Basen, die in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten waren; es hat sich jedoch noch eine kleine Menge vom kieselsauren Kali mit aufgelöst. Man setzt daher zu der Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läfst sie etwas abdunsten, wobei sich Flocken von Kieselsäure abscheiden; diese werden abfiltrirt, und nach dem Aussüfsen zu der durch Wasser nicht gelösten Masse hinzugefügt. Der ganze Rückstand wird nun mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch er leicht zerlegt wird. Die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus; um aber die ganze Menge derselben zu erhalten, dampft man in einer Platinschale oder Porcellanschale die Auflösung zur vollkommnen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockne Masse befeuchtet man gleich-

mäfsig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Die ungelöste Kieselsäure wird abfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Basen bestimmt. — Hierbei ist es am besten, die vom Wasser ungelöste Masse auf einem möglichst kleinen Filtrum zu filtriren, und sie nach dem Aussüfsen mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen, da es schwer ist, sie nach dem Trocknen vollständig und ohne Verlust von demselben loszubringen. Die erhaltene Kieselsäure wird freilich dann beim Glühen schwarz von ausgeschiedener Kohle, doch gelingt es, die weifse Farbe derselben herzustellen, wenn das Glühen beim Zutritt der Luft etwas lange fortgesetzt wird.

Es ist nun in diesem Falle nöthig, noch die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Die von dem Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Dies mufs vorsichtig geschehen, damit durch zu heftiges Brausen kein Verlust verursacht wird; auch hat man einen zu grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden. Es geschieht das Sättigen am besten in einer flachen Schale von Platin oder Porcellan. Hierauf läfst man die saure Flüssigkeit 24 Stunden hindurch ruhig, blofs mit Löschpapier bedeckt, stehen, wodurch die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit entweicht. Zur Sicherheit kann man sie nachher noch erhitzen, oder längere Zeit kochen lassen. Wenn dies geschehen ist, giefst man sie in eine Flasche, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak, und setzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu; hierauf verkorkt man die Flasche. Die Phosphorsäure wird auf diese Weise als phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man läfst die Flasche so lange ruhig stehen, bis der Niederschlag sich gut gesetzt hat; dann wird die über demselben stehende Flüssigkeit schnell filtrirt. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Filtrum, und süfst ihn schnell aus. Da bei der Fällung der

phos-

phosphorsauren Kalkerde die atmosphärische Luft abgehalten worden ist, so kann sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt sein. Wenn sie völlig getrocknet ist, glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben; hierauf zersetzt man sie durch Schwefelsäure, und fügt noch Spiritus hinzu. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Kalkerde erfährt man dann den Gehalt an trockner Phosphorsäure.

Enthält eine zu untersuchende Substanz Phosphorsäure, sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure, so mufs man noch vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali so viel Kieselsäure hinzusetzen, dafs ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in der geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kieselsäure mufs vorher in einem bedeckten Platintiegel geglüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen werden. Es wird das Gewicht derselben nachher von dem der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche man durch die Analyse erhält.

Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, so befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Basen, welche in der Verbindung zugegen sind.

Läfst sich die kieselsäurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie im geschlämmten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse

behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsaure Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst wird. Die Auflösung macht man hierauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, welche Phosphorsäure enthalten, befolgt werden müssen, und die so eben angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, verbunden mit einem Metalle zu Schwefelmetall, wie z. B. der in der Natur vorkommende Helvin, und läfst sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern, und mit rauchender Salpetersäure zu behandeln; es wird hierdurch aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf die Weise, wie es so eben angegeben ist. C. G. Gmelin bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Helvin's (Poggendorff's Annalen, Bd. III. pag. 58.).

Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Chromoxyd, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben mit keinen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den andern Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind. Läfst sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel mit kohlensaurem Kali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Re-

duction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1825, *pag.* 217.), nicht weifs, sondern durch Chrom dunkelbraun gefärbt. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, mufs man sie in einem Silbertiegel mit caustischem Kali glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann reine Kieselsäure zurück. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit der früher erhaltenen vermischt. Bei der fernern Analyse wird dann das Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann auf die Weise, wie es pag. 338. angegeben ist.

Mit vielen Schwierigkeiten ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure verbunden. Ist die Verbindung, welche beide Substanzen enthält, von der Art, dafs sie durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, so wird sie damit im fein gepulverten, oder, wenn es nöthig ist, im geschlämmten Zustande digerirt. Die Digestion mufs aber in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, dafs dadurch die Titansäure nicht ausgeschieden wird, denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, löst sie sich in keinem Uebermaafse der Chlorwasserstoffsäure wieder auf. Wenn dann die Verbindung vollständig aufgeschlossen ist, wird die unaufgelöste Kieselsäure abfiltrirt, und ihrer Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Titansäure durch Ammoniak. Die kleine Quantität von Kieselsäure, welche gemeinschaftlich mit der Titansäure durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, kann hierbei nicht bestimmt werden; sie ist indessen äufserst

gering, und kann nur weniger als 1 Procent betragen. — Bei dieser Trennung mufs die Vorsicht beobachtet werden, dafs man die Kieselsäure nur mit kaltem, und nicht mit warmem Wasser aussüfst; vorzüglich aber mufs man darauf sehen, dafs bei der Digestion der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure die Wärme möglichst gering bleibt.

Schwieriger ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Am besten bedient man sich folgender Methode hierzu: Man schmilzt die fein geschlämmte Verbindung in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali, oder kohlensaurem Natron auf die Weise zusammen, wie es oben gezeigt worden ist. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; man setzt nachher diese Säure im Ueberschufs hinzu, und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser. Die geschmolzene Substanz löst sich dann auf. Man darf die Einwirkung der Säure auf die geschmolzene Masse nicht durch Wärme unterstützen. Es bleiben noch Flocken von Kieselsäure ungelöst zurück; die gröfsere oder geringere Menge derselben hängt von der gröfseren oder geringeren Menge des kohlensauren Alkali's, womit die Verbindung zusammen geschmolzen worden ist, und der gröfseren oder geringeren Verdünnung der hinzugefügten Säure ab. Die Titansäure wird völlig aufgelöst. Man filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure ab, und süfst sie mit kaltem Wasser aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit der Kieselsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüfst. Hierauf läfst man ihn vollkommen trocknen, was jedoch nur an der Luft, und nicht an einer warmen Stelle geschehen darf. Nach dem Trocknen digerirt man den Niederschlag mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte; hierdurch wird die Titansäure aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurück

bleibt. Man filtrirt diese ab, und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Titansäure durch Ammoniak; die gefällte Titansäure wird getrocknet, geglüht und darauf dem Gewichte nach bestimmt. — Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der aus Kieselsäure und Titansäure bestand, enthält noch eine geringe Menge Kieselsäure, so wie alle die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die sich durch Ammoniak nicht fällen lassen. Um die Kieselsäure aus derselben zu gewinnen, übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und verdampft sie bis zur Trocknifs.

Sind indessen in der zu untersuchenden Verbindung zugleich noch Bestandtheile enthalten, die mit der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden, wie z. B. Eisenoxyd u. s. w., so wird die Untersuchung noch schwieriger. Es lösen sich diese Substanzen mit der Titansäure in der Chlorwasserstoffsäure auf; sie werden in der Auflösung von dieser auf die Weise getrennt, wie es pag. 312. gezeigt worden ist.

Es findet sich häufig, dafs kieselsäurehaltige Verbindungen kleine Quantitäten von Zinnoxyd enthalten. Wenn diese Substanzen sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegen lassen, und defshalb durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden müssen, trifft es sich manchmal, dafs bei der ausgeschiedenen Kieselsäure kleine Mengen von Zinnoxyd zurück bleiben; zuweilen ist dann das Zinnoxyd noch mit einer Erde, namentlich mit Beryllerde, verbunden, wenn diese einen Bestandtheil der zur Untersuchung angewandten Verbindung ausmachte. Man erhält diese kleine Menge Zinnoxyd sehr leicht, wenn man die Kieselsäure vor dem Glühen mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium digerirt; es löst sich dann das Zinn auf. Die Digestion geschieht am besten auf die Weise, dafs man den Hals des Trichters, auf welchem die Kieselsäure filtrirt worden ist, etwas stark mit Talg beschmiert, und auf eine kleine Flasche setzt, die eine

enge Mündung hat; er wird so fest darauf gedrückt, dafs die Flasche dadurch luftdicht geschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Kieselsäure mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, welches sehr lange mit derselben in Berührung bleibt, da es nicht abfliefsen kann. Wenn man glaubt, dafs alles Zinn aufgelöst ist, nimmt man den Trichter von der Flasche, und läfst die Flüssigkeit ablaufen. Die Auflösung des Zinnes wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse stark geglüht; es verwandelt sich dann die kleine Menge des Schwefelzinnes in reines Zinnoxyd. — Wenn sich das Zinnoxyd schon früher in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so fällt man es am besten aus der von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas; die kleine Menge des gefällten Schwefelzinns wird dann geglüht, und dadurch in Zinnoxyd verwandelt. — Es sind von Berzelius kleine Mengen von Zinnoxyd in mehreren Mineralien, namentlich im Smaragd, Euklas u. s. w., angetroffen worden.

Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Kupferoxyd, so ist es am besten, dies nach Abscheidung der Kieselsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, und das erhaltene Schwefelkupfer auf die Weise zu behandeln, wie es oben pag. 250. gezeigt worden ist. Wenn die Menge des Kupferoxydes, die sich in der Substanz befindet, nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dieselbe bei der fernern Untersuchung oft leicht ganz übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure fällt.

Es ist schon oben, pag. 208., erwähnt worden, dafs es ganz unmöglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen läfst. Dies ist der Fall bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, die nur durch Behandlung mit kohlensaurem oder

caustischem Alkali zerlegt werden, und beide Oxyde des Eisens enthalten. Befinden sich indessen beide Oxyde in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge derselben auf folgende Weise: Ein Theil der Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es pag. 205. gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschlufs der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mengung von Kieselsäure und Schwefel ab, und süfst sie aus. Man läfst sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig, die Kieselsäure noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, die in der Verbindung enthalten war, und zu Oxydul reducirt worden ist. Die Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge aus Kieselsäure und Schwefel abfiltrirt hat, wird darauf mit Salpetersäure versetzt, um das aufgelöste Eisenoxydul zu oxydiren; dies wird darauf gefällt, und aus dem Gewichte desselben der Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der andern Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Einen anderen Theil der Substanz zersetzt man mit

denselben Vorsichtsmaafsregeln beim Ausschlufs der Luft durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzu. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der aus einer Mengung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und süfst ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mengung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurück bleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz.

XLIII. Tantal.

Die Verbindungen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkommen, widerstehen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, und lassen sich nur durch Glühen mit caustischem oder kohlensaurem Alkali zerlegen. Es bildet sich hierbei tantalsaures Alkali, dessen Menge aber nicht bei Behandlung mit Wasser ungelöst zurück bleibt, sondern auflöslich ist, wenn durch Wasser der Ueberschufs von Alkali hinweg genommen wird. Sättigt man nun die Auflösung des tantalsauren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure, um die Tantalsäure zu fällen, oder behandelt man gleich die mit Alkali geglühte Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so ist es sehr schwer, die ganze Menge der Tantalsäure mit einem Male zu erhalten; man hat dann häufig Antheile derselben noch von andern Bestandtheilen zu trennen, was beschwerlich ist, und das Resultat der Analyse unsicher macht. Berzelius hat defshalb (*Afhandlingar etc. T. IV. pag.* 198.) vorgeschlagen, diese Verbindungen durch zweifach schwefelsaures Kali zu zerlegen, wodurch man weit sicherere

Resultate erhält. Es wird zu dem Endzweck die tantalsäurehaltige Verbindung gepulvert und fein geschlämmt. Wenn dann das Pulver getrocknet ist, mengt man eine gewogene Quantität davon mit dem Sechs- bis Achtfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali in einem grofsen Platintiegel zusammen, und erhitzt das Gemenge durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so stark, dafs es glüht und schmilzt. Sobald Alles wie eine klare Auflösung fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt, läfst man den Tiegel erkalten. Hierauf kocht man die geschmolzene Masse mit vielem Wasser so lange aus, als noch etwas davon aufgelöst wird. Es bleibt dann die ganze Menge der Tantalsäure, die sich im geschmolzenen zweifach schwefelsauren Kali aufgelöst hatte, vollkommen ungelöst zurück, während die Basen, welche in der Verbindung enthalten waren, durch die freie Schwefelsäure aufgelöst werden; man filtrirt die Auflösung derselben von der Tantalsäure ab. — Auf diese Weise wird die Tantalsäure von fast allen Stoffen, mit welchen sie verbunden sein kann, getrennt. Die so abgeschiedene Tantalsäure ist indessen, nach Berzelius, nicht rein, sondern enthält noch sehr kleine Quantitäten von andern Stoffen, von welchen sie durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali nicht getrennt werden kann. Diese geringen Mengen von fremdartigen Stoffen bestehen vorzüglich aus Zinnoxyd, aus Eisenoxyd und oft auch aus Wolframsäure, und müssen quantitativ bestimmt werden. Wenn daher die ungelöste Tantalsäure vollkommen ausgesüfst worden ist, digerirt man sie mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst; das Eisenoxyd verwandelt sich dadurch in Schwefeleisen, und bleibt neben der Tantalsäure, die gar nicht dadurch angegriffen wird, ungelöst zurück. Die Digestion geschieht am besten auf folgende Weise: man stellt den Trichter, worauf die unreine Tantalsäure filtrirt worden

ist, in eine Flasche, und schmiert die Fugen ringsum mit Talg zu, so dafs die Flasche luftdicht durch den Trichter verschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Tantalsäure mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, welches nun nicht abfliefsen kann, und sehr lange mit der Tantalsäure in Berührung bleibt. Wenn man glaubt, dafs das Zinnoxyd und die Wolframsäure vollständig in Schwefelmetalle verwandelt und aufgelöst worden sind, läfst man die Flüssigkeit ablaufen. Die mit Schwefeleisen verunreinigte Tantalsäure süfst man dann mit Wasser aus, zu welchem man etwas wasserstoffschwefliges Schwefelammonium gesetzt hat. Hierauf übergiefst man die Tantalsäure auf dem Trichter mit Chlorwasserstoffsäure, und läfst sie kurze Zeit auf dieselbe Weise damit digeriren, wie vorhin mit dem wasserstoffschwefligen Schwefelammonium. Wenn das Schwefeleisen sich aufgelöst hat, läfst man die Auflösung ablaufen; es wird dann die Tantalsäure mit kochendem Wasser ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Der Genauigkeit wegen ist es gut, die Tantalsäure nach der Gewichtsbestimmung durch's Löthrohr auf Zinnoxyd und Wolframsäure zu untersuchen. — Die Auflösung im wasserstoffschwefligen Schwefelammonium pflegt Berzelius mit Salpetersäure zu fällen, und den Niederschlag mit Königswasser zu behandeln; die ungelöste Wolframsäure wird dann abfiltrirt, und mit etwas sauer gemachtem Wasser ausgesüfst. Aus der Auflösung in Königswasser wird das Zinnoxyd durch Ammoniak gefällt. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Eisens wird mit der Flüssigkeit vermischt, welche von der unreinen Tantalsäure abfiltrirt worden ist; es enthält diese dann Eisen und etwas Zinn, welche am besten durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden.

Dies ist der Gang der Analyse, wenn die Tantalsäure nur mit geringen Mengen von Basen verbunden ist, wie in den Tantaliten; er wird ein anderer, wenn gröfsere Mengen von Basen zugegen sind, wie in den Yttro-

tantalen. Man schmilzt dann gleichfalls die Verbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali, und behandelt die geschmolzene Masse mit einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser. Wenn dies geschehen ist, gießt man die Flüssigkeit von dem gebliebenen Rückstand ab, und läßt diesen noch längere Zeit hindurch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digeriren. Hierauf filtrirt man das Ungelöste ab, und süßt es aus. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit der andern Flüssigkeit vermischt. Das Ungelöste läßt man nun mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise digeriren, wie es oben angegeben worden ist. Was nach dieser Behandlung ungelöst zurück bleibt, ist Tantalsäure. — Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd und die Wolframsäure gefällt; die erhaltenen Schwefelmetalle mengt man mit denen, die aus der Auflösung in wasserstoffschwefligem Schwefelammonium durch eine Säure gefällt werden. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Zusatz von etwas Salpetersäure und durch Erwärmung das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; hierauf fällt man durch caustisches Ammoniak Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd, wenn diese vorhanden sind. Der erhaltene Niederschlag wird schnell filtrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die Fällung aus Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd wird wieder in Salpetersäure aufgelöst. Bei dieser Auflösung erhält man manchmal noch eine geringe Spur von Tantalsäure, deren Menge dann noch bestimmt wird. Die Fällung des Eisenoxyds aus der Auflösung geschieht durch kohlensaures Ammoniak; Yttererde und Uranoxyd hingegen sind schwerer von einander zu trennen.

Sollte Tantalsäure von Kieselsäure getrennt werden sollen, so könnte dies auf die Weise geschehen, daſs man das Gemenge von beiden nach dem Glühen in einem Platingefäſs mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die Kiesel-

säure wird dadurch aufgelöst; geglühte Tantalsäure löst sich nicht darin auf. Sie nimmt zwar, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. pag. 6.), Fluorwasserstoffsäure auf, doch giebt sie diese beim Glühen wieder von sich.

XLIV. Kohle.

Die quantitative Bestimmung der Kohle kann auf mehrfache Weise geschehen; es richtet sich dies nach dem Zustande, in welchem sie sich in einer Substanz befindet. Wenn die Kohle nur mechanisch mit andern Substanzen verbunden, oder in einem leicht verbrennbaren Zustande darin enthalten ist, so hat man manchmal nur nöthig, die Substanz beim Zutritt der Luft zu glühen, wodurch die Kohle verbrennt. Die Menge derselben wird auf diese Weise durch den Verlust bestimmt; doch darf dies nur dann geschehen, wenn keine andere flüchtige Substanzen zugleich vorhanden sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann die Menge der Kohle nicht durch den Glühverlust bestimmt werden. Man hat versucht, solche Substanzen in einer kleinen Retorte beim Ausschlufs der Luft zu erhitzen, um die flüchtigen Bestandtheile zu verjagen; es wurde dann die Menge derselben durch den Gewichtsverlust bestimmt. Hierauf glühte man die Substanz beim Zutritt der Luft, um auch die Kohle zu verbrennen, und durch den zweiten Gewichtsverlust die Menge derselben zu finden. Diese Methode giebt jedoch Resultate, die nicht genau sind, und sich in vielen Fällen nicht einmal der Wahrheit nähern, weil sehr oft die flüchtigen Bestandtheile mit der Kohle flüchtige Verbindungen bilden.

Um die Menge der Kohle in einer Substanz, zumal wenn noch flüchtige Stoffe zugegen sind, zu bestimmen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, dafs man die Kohle zu Kohlensäure oxydirt, und diese entweder dem

Volumen nach bestimmt, oder sie auch durch Kalkwasser oder Barytwasser leitet, um aus dem Gewichte der kohlensauren Erden die Menge der Kohle zu berechnen. Um die Kohle in Kohlensäure zu verwandeln, mufs man verschiedene Methoden anwenden, die sich nach der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kohle mit andern Substanzen, und auch nach deren verschiedener Natur richten.

Die beste Methode, um die Kohle in einem kohlehaltigen Körper zu oxydiren, ist die, welche Gay-Lussac zuerst angegeben hat: Man glüht eine abgewogene Quantität davon in einem passenden Apparate mit Kupferoxyd; die Kohle reducirt dies Oxyd, während sie selbst, wenn ein hinreichender Ueberschufs des Oxyds vorhanden ist, in Kohlensäure verwandelt wird. Enthält die zur Untersuchung angewandte Substanz noch andere Bestandtheile, welche das Kupferoxyd reduciren, so bekömmt man gewöhnlich neben der Kohlensäure noch andere flüchtige Substanzen. Da es fast immer der Fall ist, dafs sich neben der Kohle in kohlehaltigen Körpern, wenn sie durch Kupferoxyd zerlegt werden, zugleich auch Wasserstoff befindet, wefshalb bei der Verbrennung mit Kupferoxyd neben der Kohlensäure auch Wasser gebildet wird, so soll die Beschreibung des zu dieser Operation passenden Apparats, und die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, in dem 51sten Abschnitte dieser Abtheilung, welcher von der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs und dessen Verbindungen handeln wird, umständlich beschrieben werden.

Statt des Kupferoxyds kann man in manchen Fällen auch Sauerstoffgas, oder chlorsaures Kali, in einigen Fällen auch salpetersaures Kali, anwenden; es wird dadurch die Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Bei dem Gebrauche des chlorsauren Kali's wendet man in den meisten Fällen einen ähnlichen Apparat an, wie bei dem Gebrauche des Kupferoxyds. Das salpetersaure Kali wird hingegen häufig

angewandt, besonders dann, wenn man Mengungen von Kohle mit andern brennbaren Substanzen, die zu technischen Zwecken bereitet werden, quantitativ analysiren will. Man bestimmt in diesem Falle gewöhnlich die Menge der Säuren, die durch Oxydation der andern Substanzen gebildet werden, und welche sich mit dem Kali des salpetersauren Kali's verbinden; die ganze Menge der Kohlensäure oder der Kohle findet man dann durch den Verlust. Man kann indessen auch die Menge der entstehenden Kohlensäure bestimmen; ein Theil derselben verbindet sich mit dem Kali zu kohlensaurem Kali, ein anderer Theil derselben verflüchtigt sich als Kohlensäure.

Ist Kohle mit Substanzen verbunden, welche sich durch nichtoxydirende Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen lassen, so erhält man bei einer solchen Behandlung die Kohle als unlöslichen Rückstand; man sammelt sie dann auf einem gewogenen Filtrum, süfst sie aus, und trocknet sie; nach dem vollständigen Trocknen bestimmt man dann das Gewicht derselben. Es ist indessen schwer, pulverförmige Kohle in gröfseren Quantitäten mit grofser Genauigkeit zu wägen; bei kleineren kann es indessen geschehen. Man mufs aber nach dem Wägen nie unterlassen, die Kohle beim Zutritt der Luft zu verbrennen, um zu sehen, ob sie nicht noch fremdartige Stoffe als Asche hinterläfst, deren Gewicht man dann noch zu bestimmen, und von dem der Kohle abzuziehen hat. — Werden indessen die mit der Kohle verbundenen Substanzen unter Zersetzung von Wasser, und Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist diese Methode durchaus nicht anwendbar, weil das entweichende Wasserstoffgas mit der Kohle flüchtige Substanzen bildet.

Das Vorkommen der Kohle in kieselsäurehaltigen Substanzen ist selten. Berzelius hat bei der Analyse des Pyrorthits (*Afhandlingar, T. V. pag.* 52.), der einzigen von den bisher untersuchten, in der Natur vorkom-

menden kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche eine bedeutende Menge von Kohle enthält, die Menge derselben durch den Verlust gefunden, den eine gewogene Menge beim Glühen an der Luft erlitt. Da aber in dieser Verbindung zugleich noch Wasser enthalten ist, so mufste eine andere gewogene Menge der Verbindung in einer Retorte beim Ausschlufs der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen.

Mit Phosphor bildet die Kohle keine Verbindungen, die genau untersucht sind. Enthält Phosphor Kohle, so kann man beide durch Glühen beim Ausschlufs der Luft von einander trennen.

Die Verbindung des Schwefels mit Kohle haben Berzelius und Marcet (Schweigger's Jahrbuch, T. IX. pag. 293.) auf die Weise untersucht, dafs sie Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde; zugleich aber erzeugte sich auch etwas schwefelichtsaures Gas, welches mit dem Kohlensäuregas zusammen erhalten wurde. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dieses wurde auf folgende Art bewerkstelligt: Der Schwefelkohlenstoff wurde in eine kleine Retorte gethan, und darin gewogen; hierauf verband man die Retorte luftdicht mit dem Theile der Glasröhre, welcher nicht glühte. Die Retorte erhitzte man nun durch eine Lampe, welche man neben, nicht unter dieselbe setzte; durch die strahlende Wärme der Lampenflamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so dafs ungefähr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glasglocke über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme des Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd geglüht wurde, hielt man durch Eisen-

blech ab. — Nach Beendigung dieser Operation wurde das gröfstentheils in Schwefeleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Königswasser behandelt, und die Menge der entstandenen Schwefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt. — Um nun die Gasarten, welche in der Glocke über Quecksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen, verfuhr man auf folgende Weise: Man füllte ein kleines Gläschen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxyds, und verband es mit Handschuhleder; darauf befestigte man es an einen geglühten feinen Eisendraht, und führte es in die Glocke durch das Quecksilber. Die schweflichte Säure oxydirte sich durch das braune Bleioxyd, und bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden wurde ein zweites Glas, mit caustischem Kali gefüllt, auf dieselbe Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas absorbiren zu lassen. Als nun nichts mehr absorbirt wurde, und nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Versuch sich in dem Apparate befand, in der Glasglocke enthalten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der Zunahme des Gewichts die Mengen der Schwefelsäure und der Kohlensäure gefunden; hierauf liefs sich nun leicht die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs bestimmen.

Hat man hingegen nur ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Kohle quantitativ zu untersuchen, so geschieht dies am besten auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität beim Ausschlufs der Luft langsam erhitzt; hierdurch wird der Schwefel verflüchtigt, während die Kohle zurück bleibt und dem Gewicht nach bestimmt wird. Um den Zutritt der atmosphärischen Luft vollständig zu vermeiden, erhitzt man das Gemenge in einer Gasart, durch welche die Kohle nicht verändert wird. Am besten bedient man sich hierzu des Wasserstoffgases. Die Operation geschieht in einem solchen Apparat, wie p. 219. abgebildet ist. Man legt das Gemenge in die Glaskugel *g*, die darauf gewogen wird, und treibt den sich verflüch-

flüchtigenden Schwefel durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe völlig aus der Glasröhre. Nach vollständigem Erkalten wird die Glaskugel *g* wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Kohle ergiebt.

Will man die Menge des Schwefels nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar finden, so oxydirt man ihn zu Schwefelsäure; diese wird dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt. Das Oxydiren des Schwefels bei einem Gemenge von Kohle und Schwefel geschieht am leichtesten, nach Gay-Lussac's Vorschlag (*Annales de Chemie, T. XVI. pag.* 435.), auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität des Gemenges genau mit kohlensaurem Kali und darauf mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium mengt, und dies Gemenge dem Feuer aussetzt. Man kann sich hierzu eines Platintiegels bedienen, da dieser hierdurch nicht angegriffen wird. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weifs. Man löst den erkalteten Rückstand in Wasser auf, macht die Auflösung vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der entstehenden schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels. — Die Zumischung von kohlensaurem Kali ist nothwendig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Verbrennung minder heftig zu machen. Die Mengung geschieht so, dafs auf einen Theil des Gemenges aus Schwefel und Kohle 4 Theile kohlensaures Kali, 7 bis 8 Theile salpetersaures Kali und 16 Theile Chlornatrium kommen.

Auf diese Weise bestimmt man sehr leicht die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers. Die Menge des Salpeters findet man, wenn man eine gewogene Quantität davon mit Wasser behandelt; es wird dann die von dem Gemenge der Kohle und des Schwefels abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Um nun die Menge der Kohle zu bestimmen, trocknet man sorgfältig

das Gemenge aus Kohle und Schwefel, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück geblieben ist, und wägt es auf einem gewogenen Filtrum; hierauf nimmt man eine genau bestimmte Menge davon, und verfährt damit ganz auf die Weise, wie es vorhin angegeben ist. Einen anderen Theil des Schiefspulvers mengt man mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali, mit einer gleichen Menge von salpetersaurem Kali und mit einer vierfachen Menge von Chlornatrium zusammen, und verfährt auf die beschriebene Weise.

Die Untersuchung der Verbindungen von Kohle und Metallen ist oft mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Wir kennen nur sehr wenige solcher Verbindungen; die wichtigsten derselben sind unstreitig die Verbindung der Kohle mit dem Eisen, wovon die Kenntnifs in technischer Hinsicht oft sehr wichtig werden kann. Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit verdünnten, nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man dem Volumen nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von reinem Eisen mit Säuren behandelt; es verbindet sich im ersteren Fall ein Theil der Kohle mit Wasserstoff zu einem flüchtigen Oele, und es bleibt nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle ungelöst zurück. Man könnte zwar die Menge der Kohle durch den Verlust finden, wenn man die Auflösung des kohlehaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandelte, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, und aus der erhaltenen Menge des Eisenoxydes die des Eisens berechnete. Sollten in diesem Fall in der Auflösung des Eisenoxyds, oder in dem durch die Säure nicht gelösten Rückstande noch kleine Mengen von Manganoxydul, Talkerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure enthalten sein, so könnten diese in der Auflösung, oder bei der Analyse des an der Luft geglühten Rückstandes, nach Methoden quantitativ bestimmt werden, die im Vorhergehenden

angegeben sind. Diese Stoffe sind als Mangan, Magnium, Schwefel, Phosphor und Kiesel im kohlehaltigen Eisen enthalten.

Da aber die Menge der Kohle im Eisen gewöhnlich sehr gering ist, so wird die quantitative Bestimmung derselben auf diese Weise höchst unsicher. Man hat daher, um die Menge der Kohle unmittelbar zu finden, mehrere Methoden vorgeschlagen; die zweckmäfsigste ist die von Berzelius (dessen Lehrbuch, Uebersetzung von Wöhler, T. II. pag. 383.), nach welcher man auf folgende Weise verfährt: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäfs mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man mufs einen Ueberschufs von Chlorsilber, mehr als $5\frac{1}{3}$ Theile auf einen Theil Eisen, anwenden.

Nach einer andern Methode von Berzelius behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie pag. 219. abgebildet worden ist, mit trocknem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück, und kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei mufs man vermeiden, dafs neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann. Da dieses oft schwer ist, so kann man sich vielleicht mit gröfserem Vortheile des Broms bedienen; man müfste dann eine

gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäfs legen, mit Wasser übergiefsen, und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierauf Eisenbromid und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt, und auf einem gewogenen Filtrum getrocknet werden.

Eine dritte Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoffgas langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsichtig durch Kalkwasser oder Barytwasser so lange strömen läfst, bis dies nicht mehr dadurch getrübt wird. Aus der Menge der erhaltenen kohlensauren Erden berechnet man dann die Menge der Kohle.

Bei der Bestimmung des Kohlegehalts des Eisens mufs durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zustande sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen Arten des Roheisens ist, nach Karsten, ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein anderer Theil der Kohle aber als reine krystallinische Kohle, Graphit, mit dem Eisen nur mechanisch vereinigt. Man glaubte früher, dafs der Graphit eine chemische Verbindung von wenigem Eisen mit vieler Kohle sei, doch ist jetzt durch Karsten ausgemacht, dafs er aus reiner Kohle besteht. Um nun die Menge des Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man, nach Karsten (dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde, T. I. pag. 370.), eine gewogene Menge von diesem in Salpetersäure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, auf. Der Rückstand enthält dann die krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractivstoffartige Kohlenverbindung, die von der Kohle des Kohleneisens herrührt; auch findet man darin noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren. Man übergiefst den Rückstand mit einer Auflösung von caustischem Kali, wodurch die extractivstoffartige Kohlenverbindung und auch

die Kieselsäure, wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Aussüfsen kann man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch Chlorsilber den ganzen Gehalt an Kohle in einem andern Theil des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, dafs die durch Chlorsilber ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt, und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die andern Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und da es auch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigne Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach **Karsten** (dessen Eisenhüttenkunde, Th. I. pag. 408.), auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, dafs er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, durch Auflösungen von Baryterdesalzen nicht mit Zuverlässigkeit ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge desselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung kann man eine Quantität von 5 Grammen Eisen anwenden, welche bis zur Gröfse eines Hirsekornes zerstückt wird. Man löst sie in einem solchen Apparate, wie pag. 376. abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauflösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei

sehr langsamer Entwickelung desselben schon in der ersten Flasche vollständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparate in Verbindung zu bringen. Es erfordern die Roheisenarten 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es pag. 378. gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Salpetersäure, und zwar in der Wärme, auf; es wird dadurch der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies weniger gut. Eine Quantität von 3 Grammen Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockne Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlensaurem Kali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Kali und das überschüssig zugesetzte Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurück bleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so befindet sich in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali. Bei Gegenwart von Mangan, enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpetersäure vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kie-

selsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, bis zur Trocknifs abgedämpft werden. Die trockne Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet, und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wovon die Kieselsäure ungelöst bleibt. Die Auflösung versetzt man mit Ammoniak, wodurch, bei Gegenwart von Aluminium im Eisen, basisch phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Essigsäure sehr schwach sauer, und fällt die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Das entstandene phosphorsaure Bleioxyd wird auf die Weise behandelt, wie es pag. 413. gezeigt worden ist. Man mufs hierbei darauf Rücksicht nehmen, dafs bei Gegenwart von Schwefel in dem zur Untersuchung angewandten Eisen, neben dem phosphorsauren Bleioxyde, auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Da man aber in diesem Fall schon durch einen andern Versuch die Menge des Schwefels bestimmt hat, so kann man leicht berechnen, wie viel schwefelsaures Bleioxyd hierbei gefällt wird, und diese Menge von der des erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds abziehen. Bestimmt man daher die Menge des Bleioxyds, so weifs man, wie viel davon mit Schwefelsäure und wie viel mit Phosphorsäure verbunden war. — Diese Methode, den geringen Gehalt an Phosphor im Eisen, oder vielmehr von Phosphorsäure in der salpetersauren Auflösung aufzufinden, ist der vorzuziehen, nach welcher die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium getrennt wird; hierbei kann man einen sehr geringen Gehalt an Phosphorsäure sehr leicht übersehen, wenn man das Ganze nicht hinlängliche Zeit mit dem wasserstoffschwefligen Schwefelammonium hat digeriren lassen.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phosphors, bestimmt werden. Durch Glühen mit kohlensau-

rem Kali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie das phosphorsaure Kali, im Wasser auflöst. Die fernere Behandlung ist die nämliche; man erhält chromsaures Bleioxyd und, wenn Phosphor zugleich zugegen ist, phosphorsaures Bleioxyd, das durch chromsaures Bleioxyd gelblich gefärbt ist. Nach dem Wägen behandelt man den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch phosphorsaures Bleioxyd und Chlorblei ungelöst bleiben, während Chromoxyd aber aufgelöst wird; es wird dies aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak, gefällt.

Der Gehalt an Kiesel im Eisen mufs theils als Kieselsäure in dem Rückstande bei der Auflösung, theils in der sauren Auflösung selbst aufgesucht werden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die salpetersaure Auflösung so behandelt, wie es pag. 312. angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens auf die Weise, wie es pag. 190. gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung nicht schwierig, selbst einen kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen.

Von den Oxyden der Kohle hat man das Kohlenoxydgas nur selten zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung desselben geschieht auf die Weise, dafs man es durch Detonation mit Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volumen oder aus dem Gewichte dieses Gases die Menge des Kohlenoxydgases berechnet. Hat man das Volumen einer hinreichenden Quantität des zur Untersuchung angewandten Kohlenoxydgases über Quecksilber in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung durch den elektrischen Funken geschehen

kann, genau bestimmt, so bringt man, dem Volumen nach, etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gasgemenge einen elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volumen Kohlenoxydgas ein Volumen Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volumen Kohlenoxydgas ein halbes Volumen Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volumen des Gases nach der Detonation ein Volumen. Um nun aber mit gröfserer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volumen des Gases; hierauf befestigt man eine kleine Stange von caustischem Kali, das sehr schwach benetzt worden ist, an einen dünnen eisernen Draht, wozu man gewöhnlich feinen geglühten Klaviersaitendraht nimmt, und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Das Kohlensäuregas wird vom Kali absorbirt; in dem Maafse, dafs hierdurch das Quecksilber höher in die Röhre steigt, schiebt man auch den Draht mit dem Kali höher in die Röhre, so dafs dies sich immer über der Quecksilberfläche befindet. Wenn keine Absorbtion mehr statt findet, zieht man das Kali durch den Draht heraus, und bestimmt genau das Volumen des übriggebliebenen Gases. Auf diese Weise findet man genau das Volumen des Kohlensäuregases, wodurch man leicht die Menge des Kohlenoxydgases bestimmen kann. Das übriggebliebene Gas besteht, wenn das untersuchte Kohlenoxydgas rein war, aus Sauerstoffgas, das immer in einem Ueberschufs hinzugesetzt werden mufs. Was übrigens die Vorsichtsmaafsregeln betrifft, die bei diesem Versuche nicht vernachläfsigt werden müssen, so sind es die, welche überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, und welche in dem 51sten Abschnitt dieser Abtheilung, wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, umständlich werden angegeben werden.

Die quantitative Bestimmung der zweiten Oxydations-

stufe der Kohle, der Oxalsäure, geschieht am besten auf die Weise, dafs man sie durch eine Kalkerdeauflösung als oxalsaure Kalkerde fällt. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so sättigt man die Auflösung so genau wie möglich durch Ammoniak, und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium am besten eignet; die entstandene oxalsaure Kalkerde wird ausgesüfst. Man könnte wohl aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es sehr unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalt zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsaure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es pag. 148. angegeben worden ist. — Man mufs bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, dafs die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, aufser der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den im Wasser auflöslichen oxalsauren Salzen, geschieht auf dieselbe Weise. Hat man ein neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es blofs in Wasser aufgelöst, und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt. — Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons durch Glühen in neutrale kohlensaure Alkalien verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht erfahren; man braucht nur eine gewogene Quantität davon zu glühen, und die Menge des entstandenen kohlensauren Alkali's zu bestimmen, woraus sich dann die Menge

der Oxalsäure und die des Krystallisationswassers leicht berechnen läfst.

In den in Wasser unlöslichen oxalsauren Salzen mufs die Oxalsäure auf eine andere Weise bestimmt werden. Enthalten sie kein Wasser, so glüht man eine gewogene Menge davon beim Zutritt der Luft; es bleibt dann in den meisten Fällen die Base allein zurück, und wird ihrem Gewichte nach bestimmt. Der Verlust giebt die Menge der Oxalsäure an. Viele oxalsaure Metalloxyde werden vollständig reducirt, wenn sie beim Ausschlufs der Luft geglüht werden. — Enthält indessen die oxalsaure Verbindung Wasser, und will man die Menge der Oxalsäure unmittelbar bestimmen, so kann man in den meisten Fällen das oxalsaure Salz dadurch zerlegen, dafs man es hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet, so bleibt diese ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit Kali verbindet, und auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt.

Die Bestimmung der dritten Oxydationsstufe der Kohle, der Kohlensäure, kömmt sehr häufig vor; sie geschieht auf verschiedene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustand, und will man die Menge derselben bestimmen, so mifst man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volumen derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange von caustischem Kali, die schwach befeuchtet worden ist, an einen geglühten Klaviersaitendraht, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Die Kohlensäure wird nun von dem Kali absorbirt; wenn keine Absorbtion mehr statt findet, zieht man den Draht mit dem Kali aus der Röhre, und bestimmt genau das Volumen des nicht absorbirten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergiebt.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer grofsen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas caustisches Kali in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten Klaviersaitendraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbirt; wenn nach längerer Zeit die Absorbtion aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbirten Kohlensäure an. — Es versteht sich, dafs bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem caustischen Kali auch absorbirt werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich danach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen läfst oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, dafs sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es läfst sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den Glühverlust bestimmen, wenn nicht aufser der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen sind. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewogenen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlensaure Verbindungen, die zwar beim

Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber währenddefs durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydiren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die andern auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden andern Gasart. Es wird hierzu ein solcher Apparat angewandt, wie pag. 219. abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung wägt man in der Glaskugel *g*, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder besser aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt; um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und hält mit dem Glühen ziemlich lange an. Während des Erkaltens läfst man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, und wägt sie dann in der Glaskugel. Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel

noch einmal mit dem Apparate zu verbinden, und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich mufs man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwickelung von Kohlensäuregas mehr entsteht. — Walmstedt (Schweigger's Jahrb., XXXV. pag. 400.) hat sich zuerst dieser Methode bedient. — Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit Kohlensäure verbunden sind, was am häufigsten statt findet, da sie selten allein mit Kohlensäure verbunden vorkommen. Nur wenn kohlensaure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlensaure Kalkerde lange nicht vollständig ihre Kohlensäure verliert.

Enthält eine kohlensaure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durch's Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so mufs nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man mufs zu dem Ende die kohlensaure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Verbindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die kohlensaure Verbindung durch's Glühen erlitten hat, abzieht, so ergiebt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung. Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise. Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase sein mufs, eine Glaskugel, so dafs daraus ein kleiner Kolben entsteht, der nachstehende Figur hat. Wenn man das Gewicht desselben bestimmt hat, legt man so viel von der kohlensauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will;

hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zum Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und dann durch eine Cautschuckröhre

mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt: die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der gröfste Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt, und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbirt. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, dafs die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hängen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichts-

zunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichts der getrockneten Spitze, aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers bekannt ist, so ergiebt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlensauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und da oft durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen; um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung im Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde, und selbst auch mit der Kalkerde, kann die Kohlensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen, verfährt man daher nach anderen Methoden, welche auch bei allen übrigen kohlensauren Verbindungen anwendbar sind.

Man kann die Menge der Kohlensäure in einer Verbindung auf die Weise finden, dafs man das Volumen des Kohlensäuregases bestimmt, das aus einer gewogenen Menge derselben durch eine stärkere Säure ausgetrieben wird. Zu dem Ende bringt man in eine, mit Quecksilber

ge-

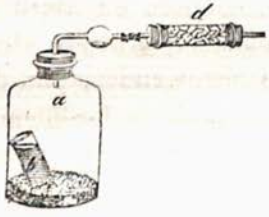
gefüllte gräduirte Glasröhre, die über Quecksilber steht, etwas Chlorwasserstoffsäure, und läfst ein gewogenes kleines Stück der kohlensauren Verbindung durch das Quecksilber in die Röhre steigen, wo dann durch die Chlorwasserstoffsäure die Kohlensäure aus derselben ausgetrieben wird. Wenn das Volumen der Kohlensäure sich nicht mehr vermehrt, bringt man die Oberfläche des Quecksilbers in der Glasröhre in die Ebene des Quecksilbers aufserhalb der Glasröhre, und mifst das Volumen der Kohlensäure.

Diese Methode ist indessen nicht sehr zu empfehlen, da sie unrichtige Resultate geben kann. Man kann nämlich nicht mit Bestimmtheit wissen, wie viel Kohlensäuregas durch die Chlorwasserstoffsäure absorbirt wird; auch mufs man mit zu kleinen Quantitäten der kohlensauren Verbindung arbeiten, so dafs schon dadurch das Resultat unsicher werden kann. Es ist daher besser, gröfsere Mengen der kohlensauren Verbindungen anzuwenden, und die Menge der Kohlensäure in ihnen dadurch zu bestimmen, dafs man eine gewogene Menge davon durch eine gewogene Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, braucht man nur auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abzuwägen, die zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlensauren Verbindung hier hineinzubringen. Wenn man Sorge getragen hat, dafs durch ein concaves Glas, welches über das Gefäfs gelegt worden ist, Nichts durch's Verspritzen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr

genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas vom Wasser derselben verdunsten. Einen noch gröfseren Verlust erhält man auf diese Weise, wenn man eine gelinde Wärme anwenden mufs, um die Zersetzung zu bewirken, wie dies manchmal der Fall ist. Um diesen Verlust ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat, aber mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge der zur Untersuchung bestimmten kohlensauren Verbindung, und bringt dann zugleich durch die Mündung ein kleines



Gefäfs *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder einer andern Säure, welche aber noch nicht mit der kohlensauren Verbindung in Berührung kommen darf. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man ein Stück einer Barometerröhre, die einen weiten Durchmesser hat, und an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Säure füllt, und das Ganze an die eine Wand der Flasche *a* lehnt. Die Flasche wird darauf mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht; die Gasentbindungsröhre ist durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Röhre *d*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, verbunden. Es wird nun das Ganze auf einer Wage, die bei einer ziemlich grofsen Belastung noch für sehr kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder vielmehr nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man die Flasche *a*, um das kleine Gefäfs *b*, in welchem die Säure enthalten ist, umzuwerfen. Die Säure kömmt dann mit der kohlensauren Verbindung in Berührung, und

bewirkt die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das durch Versprützung oder Verdampfung in andern Apparaten verloren gehen könnte, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Verbindung schwer, und nur durch Mitwirkung von Wärme zersetzt, so kann man auch die Flasche *a* erwärmen, ohne einen Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf kurze Zeit den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welches noch in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosphärischer Luft mengen, und durch diese ausgetrieben werden kann. Man verschliefst dann wieder die Flasche und bestimmt, doch erst am andern Tage, das Gewicht derselben. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

Bei der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen durch Säuren ist zu bemerken, dafs einige derselben sich leicht, andere hingegen weit schwerer zerlegen lassen. Manche werden erst im gepulverten Zustande durch Säuren, welche nicht zu concentrirt, sondern etwas verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt.

XLV. Bor.

Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Wenn sie in einer Auflösung enthalten ist, und sich keine andere Säure, oder nur Salpetersäure neben ihr befindet, so kann die Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie die der Arseniksäure und Phosphorsäure, bestimmt werden; man setzt nämlich zur Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der Borsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. —

Es gelingt nicht, die Menge der Borsäure auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft; ein Theil der Borsäure verflüchtigt sich dann mit den Dämpfen des Wassers, oder des Weingeistes, wenn die Borsäure in demselben aufgelöst war.

Es giebt keine Methode, in Auflösungen die Menge der Borsäure unmittelbar dadurch zu bestimmen, dafs man sie als einen unlöslichen Niederschlag fällt, und aus der Menge des Niederschlags die Menge der Säure bestimmt. Die Borsäure bildet mit keiner Base eine Verbindung, die in Wasser vollkommen unlöslich ist. Am genausten findet man daher in borsauren Verbindungen die Menge der Borsäure auf die Weise, dafs man in einer gewogenen Quantität die Menge der Basen, oder der mit der Borsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Gehalt an Borsäure durch den Verlust findet.

Die Trennung der Borsäure von Metalloxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium vollständig gefällt werden können, geschieht auf dieselbe Weise, wie die Phosphorsäure von diesen Metalloxyden getrennt wird; die Methoden sind pag. 399. und 401. angegeben.

Von der Baryterde trennt man die Borsäure durch Schwefelsäure, und von der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyd könnte man sie vielleicht auf eine ähnliche Weise trennen, wie man die Arseniksäure und die Phosphorsäure von diesen Basen trennt (pag. 351. und 407.).

Es giebt indessen eine Methode, die Borsäure von allen feuerbeständigen Basen zu trennen, wenn sich die Verbindungen derselben durch concentrirte Schwefelsäure zerlegen lassen; was bei dem allergröfsten Theile derselben der Fall ist. Nach dieser Methode, die Arfvedson angegeben hat (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1822, *pag.* 93.), verfährt man so: Man mengt einen gewogenen

Theil der borsauren Verbindung im fein gepulverten Zustande in einem Platintiegel oder in einer Platinschale mit der drei- oder vierfachen Menge an feingeriebenem Flufsspath, der aber von der höchsten Reinheit, und frei von Kieselsäure sein mufs. Das Gemenge wird dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Hierauf erhitzt man das Ganze und glüht es zuletzt so lange, bis keine saure Dämpfe mehr entwickelt werden. Die Borsäure wird dadurch in Fluorborgas verwandelt, und entweicht vollständig, so wie sich später durch die Erhitzung bis zum Glühen des Tiegels auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verflüchtigt. Alle Basen der Verbindung bleiben an Schwefelsäure gebunden zurück; sie sind noch gemengt mit der ganzen Menge der schwefelsauren Kalkerde, die durch Zersetzung des Flufsspaths entstanden ist. Die Menge der einzelnen Basen findet man nur nach Methoden, die früher angegeben worden sind. Wenn man sie genau bestimmt hat, so ergiebt sich die Menge der Borsäure durch den Verlust. Bilden die Basen mit Schwefelsäure Verbindungen, welche im Wasser ziemlich leicht auflöslich sind, so süfst man gewöhnlich die geglühte Masse so lange aus, bis man glaubt, dafs die unaufgelöste schwefelsaure Kalkerde, womit die übrigen Basen gemengt sind, frei von den leichtlöslichen schwefelsauren Salzen sei. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann zuerst durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde, und bestimmt dann die Basen quantitativ.

Man sieht ein, dafs auf diese Weise alle nicht wasserhaltige, und durch Schwefelsäure zersetzbare borsaure Verbindungen analysirt werden können. Auch die, welche Kalkerde enthalten, können nach dieser Methode untersucht werden, wenn man die Menge des hinzuzusetzenden reinen Flufsspaths ganz genau wägt; es wird dann von der Menge der erhaltenen Kalkerde so viel Kalkerde abge-

rechnet, als im hinzugesetzten Flufsspath enthalten ist. Man könnte sich in diesen Fällen, oder überhaupt immer mit gröfserem Vortheil des Fluorbaryums zur Zersetzung bedienen, wenn nur nicht die Anwendung des Flufsspaths weit bequemer wäre. Die besten Dienste leistet in dieser Hinsicht die reine, in einer Retorte von Platina bereitete, Fluorwasserstoffsäure, deren sich auch Berzelius (Poggendorff's Ann., T. II. p. 128.) zur Zersetzung der borsauren Salze bedient hat. Das zu untersuchende borsaure Salz wird in einem tarirten Platintiegel mit einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, das Ganze erhitzt, bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockne Rückstand geglüht; es bleiben dann die Basen, welche sich in der borsauren Verbindung befanden, an Schwefelsäure gebunden zurück.

Ist indessen in einer Verbindung, neben der Borsäure, auch Kieselsäure enthalten, und läfst sich eine solche Verbindung durch Säuren zerlegen, so kann man nach den zuletzt angegebenen Methoden die Quantität beider Säuren nur gemeinschaftlich bestimmen. Es kann dann eine neue Menge der Verbindung dazu angewandt werden, um die Menge der Kieselsäure zu bestimmen. Man zerlegt zu dem Ende die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure, wobei die Kieselsäure ungelöst zurück bleibt, und ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Es ist indessen besser, die durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte Verbindung bis zur Trocknifs abzudampfen, die trockne Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, und dann erst, nach Behandlung der befeuchteten Masse mit Wasser, die Kieselsäure zu bestimmen.

Enthält eine Verbindung, in der Kieselsäure und Borsäure sich befinden, noch Wasser, wie z. B. der in der Natur vorkommende Datolith und Botryolith, so wendet man eine dritte Menge zur Bestimmung des Wassergehaltes an. Man hat dann nur nöthig, die Verbindung

im Platintiegel zu glühen; aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich dann die Menge des Wassers.

Sehr schwierig ist indessen die quantitative Bestimmung der Borsäure, wenn sie in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen sich befindet, welche sich nicht durch Säuren zerlegen lassen. Die Bestimmung derselben wird noch schwieriger, wenn die Borsäure dann nur in kleiner Menge vorhanden ist, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt. In der Natur kömmt die Borsäure in diesem Zustande in den Turmalinen und dem Axinit vor. Bei Untersuchung dieser Verbindungen kann man nur ein Resultat erhalten, das sich der Wahrheit nähert. Zur Bestimmung der Borsäure in den Turmalinen hat sich C. G. Gmelin (Poggendorff's Annalen, T. IX. pag. 175.) folgender Methode bedient: Das fein geschlämmte Pulver wird mit kohlensaurer Baryterde gemengt und heftig geglüht; die geglühte Masse behandelt man mit so viel Chlorwasserstoffsäure, als gerade zur Zersetzung derselben erfordert wird, und dampft die saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Die Menge der Borsäure, welche sich hierbei verflüchtigt, ist, nach C. G. Gmelin, so gering, dafs sie vernachläfsigt werden kann. Aus dem trocknen Rückstand wird die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise entfernt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs, wodurch die Baryterde gefällt wird; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und erhitzt den Rückstand allmälig bis zum schwachen Rothglühen. Hierbei kann keine Borsäure verloren gehen, da diese mit Ammoniak verbunden ist, und da sich während des Glühens keine saure, Wasser enthaltende Dämpfe entwickeln, was beim Glühen des schwefelsauren Ammoniaks der Fall ist; es mufs daher auch die Baryterde nicht durch Schwefelsäure, sondern durch kohlensaures Ammo-

niak entfernt werden. Der trockne Rückstand wird nun gewogen; wenn dies geschehen ist, übergiefst man ihn mit Alkohol und etwas Chlorwasserstoffsäure, und zündet den Alkohol an. Diese Operation wird so lange wiederholt, als sich noch die geringste grüne Färbung an den Rändern der Flamme zeigt. Auf diese Weise wird die ganze Menge der Borsäure ausgetrieben; sie war in der Auflösung als borsaures Ammoniak enthalten, doch wurde dies durch das Glühen in freie Borsäure verwandelt. Der Rückstand wird nun von Neuem geglüht und gewogen; die Menge der Borsäure ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverlust.

Eine andere Methode, die C. G. Gmelin zur Bestimmung der Borsäure in diesen Verbindungen vorschlägt, ist folgende: Man glüht das Steinpulver mit kohlensaurem Natron, laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, und fällt durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die durch das Wasser aufgelösten kleinen Antheile von Thonerde und Kieselsäure. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs, übergiefst die trockne Masse mit Schwefelsäure, und löset die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben.

XLVI. Fluor.

Die quantitative Bestimmung des Fluors in seinen Verbindungen geschieht unstreitig auf die Weise am sichersten, dafs man eine gewogene Menge der Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und so lange erhitzt, bis zuerst alles Fluor als Fluorwasserstoffgas, und endlich auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Das Metall, welches mit dem Fluor verbunden war, bleibt dann als schwefelsaures Oxyd zurück.

Es ist nöthig, dafs dieser Versuch in einem Platintiegel geschieht, und dafs keine Gefäfse dazu angewandt werden, welche Kieselsäure enthalten. Aus der Menge des schwefelsauren Oxyds berechnet man dann die Menge des Metalls; der Gehalt an Fluor ergiebt sich aus dem Verlust. Wenn das Fluor mit mehr als einem Metalle verbunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man mufs dann aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde noch untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. In vielen Fällen geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht. Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mengung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser entweicht, ohne im mindesten sauer zu sein. Die Retorte wird zuerst leer gewogen; wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht ist, bestimmt man wieder das Gewicht derselben. Nach der Mengung mit dem Bleioxyd wird das Ganze noch einmal gewogen, und dann geglüht. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen mufs in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil auch das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die

Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metalle zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält, so kann in sehr vielen Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann beständig Fluormetall zurück. Da jedoch in sehr vielen Fällen das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengt Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde zusammen, und glüht das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen. Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man dann eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und dann leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalles mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt dann eine andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem

erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die Menge des Fluors, sowohl im Fluormetalle, als auch in der Fluorwasserstoffsäure.

Schwerer ist es, die Menge des Fluors in einer Verbindung zu bestimmen, die in Wasser aufgelöst ist. Wenn die Verbindung nicht durch Hülfe einer fremden Säure, sondern nur durch Einwirkung von freier Fluorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst ist, und sich durch Kochen mit kohlensaurem oder caustischem Kali zerlegen läfst, so könnte man nachher das überschüssige Alkali durch eine Säure sättigen, und die ganze Menge des Fluors im entstandenen Fluorkalium durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als Fluorcalcium aus der ammoniakalisch gemachten Auflösung niederschlagen; aus dem Gewichte des gefällten Fluorcalciums liefs sich dann die Menge des Fluors berechnen. Es kann die Bestimmung des Fluors in einer solchen aufgelösten Fluorverbindung nur selten vorkommen; die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, sollen jedoch weiter unten umständlich beschrieben werden.

Die Verbindung des Fluors mit dem Bor, so wie vorzüglich die Verbindungen, welche das Fluorbor mit Fluormetallen bildet, lassen sich sehr schwer quantitativ analysiren. Wenn man sie auf ähnliche Weise, wie die Fluormetalle, durch Schwefelsäure, unter Hülfe der Wärme, zerlegt, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die Menge des Fluorbors und des Fluors, die mit dem Metalle des entstandenen Oxyds verbunden war, bestimmen. Enthalten sie Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd auf dieselbe Weise, wie sie in den Fluormetallen bestimmt wird. Es glückt nicht, diese Verbindungen durch Behandlung mit einer Auflösung von caustischem oder kohlensaurem Al-

kali zu zerlegen. Beim Erhitzen derselben in einer Retorte bleibt Fluormetall zurück, während Fluorbor entwickelt wird. Man könnte dann zwar die Menge des Fluormetalls bestimmen, und daraus die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, doch hält es oft sehr schwer, diese Verbindungen durch Glühen auf die angegebene Weise ganz vollständig zu zersetzen.

Die Verbindung des Fluors mit dem Kiesel, vorzüglich aber die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können leichter analysirt werden. Will man in einer Auflösung von Fluorkiesel in Wasser die Zusammensetzung der Verbindung finden, so verfährt man, nach Berzelius (Poggendorff's Ann., T. I. pag. 173.), auf folgende Weise: Man setzt zu der sauren Flüssigkeit so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht; es wird dadurch schwerlösliches Kieselfluornatrium gefällt, welches man auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und auswäscht. Hierauf wird das Kieselfluornatrium in einem gewogenen Platintiegel so getrocknet, dafs der Theil des aufgelösten Salzes, welcher das Papier des Filtrums durchdrungen hat, nicht verloren gehen kann. Es wird dann die Menge des Doppelsalzes bestimmt, und daraus die Menge des Kiesels und des Fluors berechnet. Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit übersättigt man durch kohlensaures Natron, und versetzt sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in caustischem Ammoniak; hierauf dampft man die Flüssigkeit bis nahe zur Trocknifs ab. Das Zinkoxyd verbindet sich mit der Kieselsäure zu einer kieselsauren Verbindung, welche, wenn das Ganze mit warmem Wasser behandelt wird, ungelöst zurück bleibt, und ausgewaschen werden kann, ohne dafs sich etwas davon auflöst. Nach dem Aussüfsen zersetzt man das kieselsaure Zinkoxyd durch Salpetersäure, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, um die Kieselsäure ganz unlöslich zu machen; darauf behandelt man es mit sauer gemachtem Was-

ser, wodurch sich das salpetersaure Zinkoxyd auflöst. Die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der Menge der Kieselsäure berechnet man die des Kiesels. — Die vom kieselsauren Zinkoxyde abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, welche noch Fluornatrium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Essigsäure gesättigt, aber nicht bis zur vollkommnen Neutralität gebracht, um einen möglichen Verlust von Fluorwasserstoffsäure beim Abdampfen zu vermeiden. Wenn man darauf die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs abgedampft hat, wird der trockne Rückstand mit einer Mischung von Weingeist und Essigsäure übergossen; hierdurch wird die kleine Menge von kohlensaurem Natron, die noch in der trocknen Masse, da die alkalische Flüssigkeit nicht vollkommen gesättigt wurde, enthalten ist, in essigsaures Natron verwandelt. Die ganze Menge des essigsauren Natrons löst sich nun in dem Weingeist auf, während das Fluornatrium ungelöst zurück bleibt; es wird dies mit Weingeist ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte des Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Es lassen sich nun aus den gefundenen Resultaten die Bestandtheile der wäfsrigen Auflösung des Fluorkiesels berechnen.

Will man die Bestandtheile der gasförmigen Verbindung des Fluors und des Kiesels quantitativ bestimmen, so mufs man das Gas in Wasser leiten, wobei sich die Kieselsäure ausscheidet. Man kann so lange mit dem Zuleiten des Gases fortfahren, bis der breiartige Zustand, der durch die Ausscheidung der Kieselsäure hervorgebracht wird, die Absorbtion des Gases verhindert. Es ist hierbei nothwendig, dafs die Zuleitungsröhre das Wasser nicht berührt, weil sie sonst leicht würde verstopft werden. Man befördert die Absorbtion des Gases durch öfteres Schwenken der Flüssigkeit. Die breiartige Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab, und wäscht sie so lange aus, bis

die abfiltrirte Flüssigkeit das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die zurück gebliebene Kieselsäure, welche nach vollständigem Auswaschen keine Spur von Fluorwasserstoffsäure mehr enthält, wird getrocknet, geglüht und gewogen. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man auf die Weise, wie es so eben angegeben worden ist.

Die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können in ihrem trocknen Zustande auf verschiedene Weise untersucht werden. Wenn man sie mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt, und die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig abraucht, so wird dadurch alles Fluor und aller Kiesel als Fluorkiesel verjagt, während das Metall des Fluormetalls als Oxyd mit Schwefelsäure zurück bleibt. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure werden die meisten dieser Verbindungen schnell zersetzt, während sich Fluorkieselgas mit Heftigkeit entwickelt. Einige dieser Verbindungen, wie z. B. Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbaryum, werden jedoch erst bei Anwendung von Hitze zerlegt. — Man bestimmt die Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds, und berechnet daraus die Menge des Metalls. Es ergiebt sich hieraus die ganze Zusammensetzung der Verbindung, wenn diese kein Krystallisationswasser enthält.

Die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen kann man in ihrem trocknen Zustande auch noch auf die Weise bestimmen, dafs man sie glüht. Es entweicht dann Fluorkieselgas, während das Fluormetall zurück bleibt; man kann dann aus der Menge des Fluormetalles die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn kein Krystallisationswasser vorhanden ist. Es wird indessen eine lange anhaltende Hitze erfordert, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so enthält das rückständige Fluormetall freie Kieselsäure, weil die geringste Spur von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure

aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann von dem geschmolzenen Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenderen Grade statt, wenn man den Versuch in einem offenen Platintiegel anstellt, und sich zur Erhitzung einer Spirituslampe bedient, weil durch die Verbrennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte defshalb bei seinen Untersuchungen (Poggendorff's Annalen, T. I. pag. 189.), wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge desselben die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, drei bedeckte Platintiegel in einander, und stellte sie zwischen Kohlen, so dafs die zu untersuchende Verbindung in dem innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die innere Seite des äufsersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Enthalten die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechsfachen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde in einem kleinen Destillationsapparate von Glas sehr genau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Ganze bei einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen zu gehen braucht; das Gemenge schmilzt dabei zusammen, und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Retorte gewogen, so findet man die Menge des Krystallisationswassers durch den Gewichtsverlust.

Sind Verbindungen von Fluorkiesel mit Fluormetall in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, dafs man die aufgelöste Verbindung durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Es ist gut, die Flüssigkeit mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Natron zu kochen, wodurch alle diese Verbindungen zersetzt werden. Es bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure Fluornatrium, wäh-

rend das entstandene Oxyd, das als Metall mit Fluor verbunden war, wenn es in der Auflösung des kohlensauren Natrons unauflöslich ist, verbunden mit Kieselsäure, gefällt wird. Selbst wenn das Oxyd für sich in Ammoniak löslich ist, so wird beim Zusatz desselben nicht Kieselsäure allein, sondern das kieselsaure Oxyd niedergeschlagen. Ist hingegen das Fluor mit einem alkalischen Metall, z. B. mit Natrium, verbunden, so übersättigt man die Flüssigkeit nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzt darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; zuletzt setzt man noch einen kleinen Ueberschufs von dieser Auflösung hinzu. Darauf wird das Ganze so lange abgedunstet, bis alles Ammoniak verjagt worden ist. Die Fällung von kieselsaurem Zinkoxyd wäscht man dann mit Wasser aus, und zersetzt sie durch Salpetersäure. Wenn die Zersetzung erfolgt ist, dampft man das Ganze bis zur Trocknifs ab; der Rückstand wird dann mit Salpetersäure befeuchtet, und darauf mit Wasser übergossen. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyde abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird etwas verdunstet, wobei Fluornatrium anschiefst. Die übrigbleibende Flüssigkeit übersättigt man mit Essigsäure, und setzt darauf Alkohol hinzu; das ausgeschiedene Fluornatrium wird mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalles mufs nun aus der Menge der erhaltenen Kieselsäure und des Fluornatriums berechnet werden, da sie sich wegen des hinzugesetzten Natrons nicht bestimmen läfst. Man kann indessen einen andern Theil der Auflösung abdampfen, und das erhaltene Fluorkieselmetall durch Schwefelsäure zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxydes läfst sich dann die Menge des Metalles berechnen. — Enthält die Auflösung

statt Fluornatrium Fluorkalium, so bewirkt man die Zersetzung durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, und verfährt dabei übrigens ganz auf dieselbe Weise.

Hat man in der Auflösung eine Verbindung von Fluorkiesel mit einem Fluormetall, dessen Oxyd eine Erde oder ein Metalloxyd ist, so bestimmt man nach der Zersetzung mit kohlensaurem Natron zuerst die Menge des erhaltenen Fluornatriums auf die so eben angegebene Weise; darauf zersetzt man das kieselsaure Oxyd durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Kieselsäure und des Oxydes.

Hat man Verbindungen von einem Fluormetalle mit einem oder mehreren kieselsauren Oxyden, dergleichen Verbindungen in der Natur vorkommen, so werden diese bei der quantitativen Untersuchung mit kohlensaurem Natron zerlegt. Ist die zu untersuchende Verbindung von der Art, dafs sie sich durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte nicht zersetzen läfst, so wird, nach Berzelius Vorschrift (Schweigger's Jahrb. der Chemie, T. XVI. pag. 426.), eine gewogene Menge derselben im geschlämmten und getrockneten Zustande mit dem vierfachen Gewicht an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zusammen gemengt, und längere Zeit einer vollkommnen Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen und mit Wasser aufgeweicht; darauf filtrirt man das Ungelöste ab, und wäscht es so lange mit Wasser aus, bis das Aussüfsungswasser nicht mehr auf Lackmuspapier alkalisch reagirt. Es ist unmöglich, das Ungelöste so vollkommen auszuwaschen, dafs einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, gar keinen Rückstand hinterlassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche, aufser Fluornatrium und dem überschüssigen kohlensauren Natron, noch Spuren von Kieselsäure und auch wohl von Thonerde enthält, wenn diese zugegen ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch entsteht ein geringer Niederschlag, dessen Menge

sich gewöhnlich noch etwas vermehrt, wenn die Flüssigkeit bis zu einem kleineren Volumen abgedunstet wird. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt und ausgewaschen. Man behandelt darauf sowohl diesen Niederschlag, als auch den vorhin vom Wasser nicht gelösten Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch er mit Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Wenn eine concentrirte Säure angewandt wird, scheidet sich gewöhnlich die Kieselsäure als Gallerte aus. Man dampft darauf das Ganze bis zur völligen Trocknifs ab; nach dem Erkalten wird dann die trockne Masse auf die bekannte Weise gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alle Basen, welche in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten waren, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Bestimmung derselben geschieht nach früher beschriebenen Methoden.

Die Menge des Fluornatriums in der alkalischen Flüssigkeit, in welcher aufser diesem noch kohlensaures Natron enthalten ist, könnte nach der Methode bestimmt werden, die im Vorhergehenden beschrieben worden, nach welcher man die Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt, und das essigsaure Natron vom Fluornatrium durch Alkohol trennt. Wenn indessen die Menge des Fluormetalls in der zur Untersuchung angewandten Verbindung nur gering ist, so bedient man sich lieber einer andern Methode, die gleichfalls von Berzelius angegeben ist (Schweigger's Jahrbuch der Chemie, T. XVI. pag. 427.). Man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zu einem schicklichen kleinen Volumen ein, und übersättigt sie dann vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure. Dies darf indessen nur in einer Schale von Silber, oder besser, in einer Schale von Platin geschehen; auch mufs man nur mit einem Stabe

von Silber oder Platin umrühren. Man läfst dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewifs geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäfsig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht + 30° übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit caustischem Ammoniak etwas übersättigt, und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschliefst die Flasche sogleich. Es setzt sich dann Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, mufs nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man mufs auch, nach dem Zusatz von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, und frisch gekochtes luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läfst das Fluorcalcium sich wieder setzen, und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors. — Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man mufs es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so mufs das mit Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist übergossen werden; man süfst es dann noch mit Weingeist aus, und trocknet, glüht und

wägt es dann. Auf diese Weise erfährt man erst die richtige Menge des Fluors in der Verbindung. — Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, T. I. pag. 39.), wenn das Fluorcalcium nach dem Glühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll Flufsspath auf diese Weise auf einen Gehalt von Kieselsäure untersucht werden, so mufs er vorher gepulvert werden.

Bei der Fällung des Fluorcalciums aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, erhält man manchmal das gefällte Fluorcalcium als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läfst, weil sie das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so durchscheinend, dafs man im Anfange glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie opalisirt auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe fallenden Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz von Chlorcalcium nur einen sehr unbedeutenden Ueberschufs von Ammoniak enthielt. Ein gröfserer Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcalcium vollkommen ab.

Enthält die zur Untersuchung angewandte Verbindung sehr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das Fluor an Calcium gebunden, so erhält man nicht die ganze Menge des Fluors, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das kohlensaure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums bewirken könne.

Auf die so eben beschriebene Weise können indessen nur Verbindungen zerlegt werden, die nicht zuviel Kieselsäure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel kieselsauren, oder selbst aus zwei drittel kieselsauren Basen

und Fluormetallen, wird die Kieselsäure noch vollständig durch kohlensaures Natron ausgeschieden, weil diese kieselsauren Oxyde von einer Auflösung desselben nicht gelöst werden. Ist aber die kieselsaure Verbindung neutral, das heifst, enthält die Kieselsäure drei mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, so wird durch das kohlensaure Alkali ein Theil Kieselsäure aufgelöst, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst dieses, aufser dem Fluornatrium und kohlensaurem Natron, noch kieselsaures Natron auf, während die Basen, mit dem gröfseren Theile der Kieselsäure verbunden, ungelöst zurück bleiben. Um die Kieselsäure aus dem aufgelösten kieselsauren Natron zu fällen, kann man zu der Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak setzen; hierdurch wird die Kieselsäure als kieselsaures Zinkoxyd gefällt. Die Bestimmung der Basen ist in diesem Falle schwieriger, weil das hinzugesetzte Zinkoxyd noch von ihnen getrennt werden mufs. Man kann indessen die kieselsauren Basen, die bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser ungelöst zurück bleiben, allein zerlegen, und aus dem kieselsauren Zinkoxyde durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kieselsäure für sich bestimmen, wodurch die Analyse einfacher wird.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche kieselsaure Oxyde und Fluormetalle zugleich enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegt werden können, enthält der Topas die gröfste Menge Fluormetall. Weit kleinere Mengen davon sind in den Glimmerarten, in den Amphibolarten und in einigen Arten von Scapolith enthalten.

Läfst sich eine Verbindung von kieselsauren Oxyden mit Fluormetallen durch Chlorwasserstoffsäure sehr leicht zersetzen, so mufs die Zersetzung der Verbindung durch diese Säure in der Kälte bewirkt werden; man mufs jede äufsere Wärme sorgfältig dabei vermeiden, weil

sich sonst Fluorkiesel verflüchtigen kann. Dampft man gar nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkieselgas verflüchtigt. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. beim Apophyllit, die Gegenwart einer kleinen Menge einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge der Fluormetalle in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, was bei den Verbindungen dieser Art, welche in der Natur vorkommen, immer der Fall zu sein pflegt, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäfse durch Chlorwasserstoffsäure, und scheidet dann zuerst die Kieselsäure ab. Befinden sich in der Verbindung weder Thonerde noch Eisenoxyd, oder überhaupt keine solche Bestandtheile, die durch Ammoniak gefällt werden, sondern ist nur Kalkerde zugegen, so wird durch hinzugesetztes Ammoniak eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde gefällt. Diese Verbindung wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; sie enthält ein Atom zwei drittel kieselsaure Kalkerde mit drei Atomen Fluorcalcium. Berzelius erhielt sie auf die angeführte Art bei der Untersuchung des Apophyllits; sie ist früher von andern Chemikern für Thonerde gehalten worden. — Sind hingegen in der Verbindung andere Bestandtheile, welche durch Ammoniak gefällt werden, so mufs die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron übersättigt und damit digerirt oder gekocht werden. Es bleibt dann Fluornatrium und kohlensaures Natron aufgelöst, während die übrigen Bestandtheile der Verbindung gewöhnlich gefällt werden. Man bestimmt dann die Menge des Fluors auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Die in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen kommen sehr oft mit phosphorsauren Salzen zusammen

vor. Die Phosphorsäure ist eine so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, dafs man nie versäumen mufs, wenn man in einer natürlichen Verbindung die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und so umgekehrt. In einigen Fluorverbindungen, welche in der Natur vorkommen, und für sehr rein gehalten worden sind, hat Berzelius kleine Quantitäten von Phosphorsäure, z. B. im reinsten Flufsspath (Poggendorff's Annalen, T. I., pag. 37.) gefunden. Eben so findet man in phosphorsauren Verbindungen sehr kleine Mengen von Fluormetallen, wie z. B. im Wawellit und in den Knochen.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Fluormetallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der übrigen Bestandtheile in der Verbindung richten. Läfst sich eine Verbindung durch Säuren zerlegen, und enthält sie sehr wenig Fluor und Phosphorsäure, und eine überwiegende Menge von kieselsauren Oxyden, so glüht man sie mit kohlensaurem Natron; die geglühte Masse wird dann auf dieselbe Weise mit Wasser, wie es oben angegeben worden ist, behandelt. Die vom unlöslichen Rückstande abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält dann Fluornatrium, phosphorsaures Natron und kohlensaures Natron. Der Gang der Untersuchung dieser Flüssigkeit ist dem ähnlich, der kurz vorher, pag. 498., angegeben worden ist. Man setzt zu der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch man einen Niederschlag erhält, der aus einer Mengung von phosphorsaurer Kalkerde und von Fluorcalcium besteht; es wird dieser Niederschlag ausgesüfst, dann getrocknet, in einem Platintiegel geglüht, und darauf gewogen. Die beste Methode, die Quantitäten beider Verbindungen zu bestimmen, ist die, welche Berzelius (Gilbert's Ann. der Physik, T. LXXIV. pag. 142.) angegeben hat. Man übergiefst die Mengung in dem Platintiegel, in welchem

sie geglüht und gewogen worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure. Zeigt sich dadurch in der Kälte kein Brausen, so ist die Mengung frei von Kieselsäure und kohlensaurer Kalkerde. Dann erwärmt man den Tiegel so lange, bis alles Fluor als Fluorwasserstoffgas ausgetrieben worden ist; man kann dies daran sehen, dafs eine kleine Glasscheibe, die man von Zeit zu Zeit über den Tiegel hält, nicht mehr angegriffen wird. Man behandelt darauf die zurückgebliebene saure Masse mit vielem Wasser, wodurch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure und die aus dem Fluorcalcium gebildete schwefelsaure Kalkerde aufgelöst werden, während die phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurück bleibt. Die Auflösung wird dann mit Ammoniak gesättigt, und die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde verwandelt man auf die Weise, wie es oben, pag. 148., angegeben ist, in kohlensaure Kalkerde, und bestimmt das Gewicht derselben, woraus man dann die Menge des Fluorcalciums berechnet. — Hierauf bestimmt man das Gewicht der ungelöst gebliebenen phosphorsauren Kalkerde, und findet die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure auf die Weise, wie es oben, pag. 413., angegeben worden ist.

Läfst sich eine solche Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so mufs die Zerlegung derselben in der Kälte in einem Platingefäfs geschehen; die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann abfiltrirt. Enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit weder Thonerde noch Eisenoxyd, und auch keine solche Bestandtheile, die wie diese durch Ammoniak gefällt werden, sondern nur Kalkerde, so wird durch Ammoniak, aufser Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man behandelt den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Schwefelsäure in der Wärme, wodurch Fluorkieselgas entwickelt wird. Uebergiefst man darauf die Masse mit Wasser, so löst sich,

aufser der überschüssigen Schwefelsäure, die gebildete schwefelsaure Kalkerde auf. In der Auflösung bestimmt man die Menge der Kalkerde. Es ist diese als Fluorcalcium und als kieselsaure Kalkerde in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten gewesen, und zwar in dem oben angegebenen Verhältnisse. Man bestimmt dann noch die Phosphorsäure in der ungelöst gebliebenen phosphorsauren Kalkerde.

Auf diese Weise werden indessen nur die Verbindungen untersucht, die sehr wenig Phosphorsäure und Fluor, und beides gleichsam als unwesentliche Bestandtheile enthalten. Ist die Menge der Phosphorsäure gröfser, so können die meisten Basen aus ihren Auflösungen durch kohlensaures Natron nicht so abgeschieden werden, dafs sie keine Phosphorsäure mehr enthalten. In diesem Falle wird die Verbindung mit kohlensaurem Natron geglüht.

Es mufs dieser Gang der Untersuchung auch eingeschlagen werden, wenn die Verbindung keine Kieselsäure enthält. Ist indessen dann unter den Bestandtheilen Thonerde, wie im Wawellith, so mufs die Verbindung mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure auf die Weise, wie es pag. 405. gezeigt worden ist, zusammen geglüht werden. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser wird, aufser kohlensaurem Natron, Fluornatrium und phosphorsaures Natron aufgelöst, worin die Mengen des Fluors und der Phosphorsäure nach so eben angeführten Methoden gefunden werden können.

Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flufsspath, kommen mit schwefelsauren Verbindungen in der Natur vor. Ist die schwefelsaure Verbindung Schwerspath, so braucht man blofs die Substanz in einem Platingefäfs mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wodurch der Flufsspath aufgelöst wird, der Schwerspath aber bei der Verdünnung ungelöst zurück bleibt, und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Die Auflösung des Flufsspaths in Chlor-

wasserstoffsäure kann, mit Schwefelsäure versetzt, bis zur Trocknifs abgedampft werden, wobei man schwefelsaure Kalkerde erhält, deren Gewicht bestimmt, und daraus die Menge des Flufsspaths berechnet wird. — Lösen sich die schwefelsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure und in Wasser mit den Fluorverbindungen auf, so wird die verdünnte saure Auflösung in einem Platingefäfs mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, und dadurch die Menge der Schwefelsäure bestimmt. Die Basen findet man, indem man einen andern Theil der Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, und alle Basen in schwefelsaure Oxyde verwandelt.

XLVII. Chlor.

Die quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung, wenn sie sich im Wasser auflösen läfst, hierin auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt; es wird dadurch Chlorsilber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers zu beobachten hat, sind schon oben, p. 254., angegeben worden.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber ab-

geschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle, welche mit dem Chlor verbunden waren, und nun in salpetersaure Oxyde verwandelt worden sind. Es geschieht dies nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen. Man setzt daher zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt das gefällte Chlorsilber ab. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Menge der Metalloxyde.

Sollen sehr flüchtige Chlorverbindungen, wie z. B Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Arsenik, Chrom, Titan, Antimon, Zinn u. s. w., analysirt werden, so löst man sie ebenfalls in Wasser auf; die meisten derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lösen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nur einige dieser Verbindungen, wie z. B. die des Chlors mit Schwefel, und eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab. Wenn diese flüchtigen Verbindungen bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werden, sich aber vollständig auflösen, so verfährt man mit ihnen ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, setzt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzu, und bestimmt die Substanz, welche mit dem Chlor in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, nachdem man vorher das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat. Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser, grofse Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn hier-

bei kein Verlust statt finden soll. Da die flüchtigen Chlorverbindungen beim Zutritt der Luft stark dampfen, so mufs das Abwägen derselben beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser mufs man besonders vorsichtig sein, da hierbei fast alle diese Verbindungen sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein grofser Theil der gebildeten Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit einem langen Halse, der sich in eine lange sehr feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist, füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbindung an, dafs man sie so stark, als es das dünne Glas nur aushalten kann, erwärmt, und den Hals derselben in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht derselben, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel mufs so fein sein, dafs während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese so lange, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne dafs etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren gehen kann. Nach vollständigem Erkalten giefst man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so dafs die Glasstücke zurück bleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Die meisten dieser flüchtigen Chlorverbindungen wer-

den durch das Wasser auf die Weise zersetzt, dafs der Wasserstoff desselben mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, und der Sauerstoff desselben den mit Chlor verbundenen Körper oxydirt, und damit in den meisten Fällen eine Säure bildet, die sich im Wasser, oder in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflöst. Kennt man den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz, so ergiebt sich dann daraus die Zusammensetzung der Chlorverbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffgehalt derselben nicht, so braucht man nur die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, indem man sie durch eine Silberoxydauflösung als Chlorsilber fällt. Es ergiebt sich dann nicht nur die Menge des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Verlust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbindung, sondern man kann dadurch den Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des Wassers entstandenen Oxydes leicht berechnen, wenn dieser nicht bekannt ist. Da nämlich der mit Chlor verbundene Körper eine Menge Sauerstoff aufgenommen hat, welche dem Wasserstoff entspricht, der sich mit dem Chlor der Verbindung zu Chlorwasserstoffsäure verbunden hat, so mufs die Menge Sauerstoff in dem entstandenen Oxyde sich zu der gefundenen Menge Chlor eben so verhalten, wie sich ein Atom Sauerstoff zu einem Doppelatom Chlor verhält.

Der Gang der Untersuchung der im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen pafst, wie er oben angegeben worden ist, überhaupt für den gröfsten Theil derselben; bei einigen mufs der Gang der Untersuchung ein anderer sein. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen andern Gang erfordert.

Bei der Analyse mehrerer im Wasser auflöslicher Chlorverbindungen ist es durchaus nöthig, dafs man das entstandene Oxyd, oder die entstandene Sauerstoffsäure

entfernt, oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Es ist dies der Fall bei mehreren Verbindungen des Chlors mit sehr electronegativen Körpern. Wenn diese durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so findet oft der Fall statt, dafs beim Hinzusetzen eines Ueberschusses von Silberoxydauflösung, neben dem Chlorsilber, eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyde, oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf. Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, die Chlorverbindung des Selens, welche der selenichten Säure entspricht, die Chlorverbindungen des Arseniks u. a. m. durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung nach oder besser vor dem Zusatze der Silberoxydauflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem, selenichtsaurem, arsenichtsaurem oder arseniksaurem Silberoxyde bleibt. Auch selbst in der Auflösung des flüssigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert der Zusatz einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzugethan wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure.

Bei der Untersuchung der Verbindung des Chlors mit dem Titan, Zinne und Antimon, mufs auf eine andere Weise verfahren werden. Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorid oder Titanchlorid in Wasser, selbst wenn die Auflösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, eine Silberoxydauflösung hinzu, so wird Zinnoxyd-Silberoxyd, oder auch titansaures Silberoxyd, das sich durch Salpetersäure nicht gut auflösen läfst, neben dem

Chlorsilber gefällt. Man mufs daher durch die Auflösung des Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen. Da aber das dem Zinnoxyde entsprechende Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Auflösung digerirt wird, wodurch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden können, so mufs die Fällung und die Digestion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann. Wenn sich nun nach längerer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt hat, wird es abfiltrirt, und auf die Weise quantitativ bestimmt, wie es pag. 305. angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit wird nun die Menge des Chlors bestimmt. Da diese Auflösung aber noch Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten kann, so müssen diese zuvor zerstört werden, weil sonst beim Zusatz von salpetersaurer Silberoxydauflösung Chlorsilber, mit Schwefelsilber gemengt, würde gefällt werden. Man setzt zu dem Ende, nach Abscheidung des Schwefelzinnes, etwas einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der Flüssigkeit. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoff zerstört, während sich Schwefelkupfer ausscheidet. Man filtrirt dieses Schwefelkupfer ab, und setzt dann zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Aus der Menge des gefällten Chlorsilbers bestimmt man dann den Gehalt an Chlor in der zur Untersuchung angewandten Chlorverbindung.

Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Man fällt zuerst die Titansäure durch Ammoniak, wobei ein Ueberschufs des Fällungsmittels vermieden werden mufs; darauf stellt man das Ganze so lange an einen mäfsig erwärmten Ort, bis man in der Flüssigkeit das

Ammoniak nicht mehr durch den Geruch bemerken kann, und filtrirt dann die Titansäure. Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so mufs zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, dafs nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon; dies wird dann auf die Weise weiter untersucht, wie es pag. 319. gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Kupferoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zerstören, und fällt nach Abscheidung des Schwefelkupfers das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd. — Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbindung des Antimons, welche dem Antimonoxyd entspricht, oder die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure (Butyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Verbindung hat man weniger zu besorgen, dafs während der Zersetzung durch Wasser ein Verlust entsteht. Das Abwägen derselben und das Auflösen in Wasser kann daher auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat hierbei nicht nöthig, jene Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, welche vorhin angegeben worden sind.

Einige flüchtige Chlorverbindungen lösen sich bei ihrer Zersetzung durch Wasser nicht vollständig auf. Dies ist der Fall beim Chlorschwefel und beim flüssigen Chlorselen. Wenn diese durch Wasser zersetzt werden, so scheidet sich ein Theil des Schwefels und des Selens ab, während ein anderer Theil des Schwefels und des Selens in schweflichte und selenichte Säure verwandelt wird. Bei der Untersuchung des flüssigen Chlorselens läfst man

das

das abgeschiedene Selen noch längere Zeit digeriren, da es noch etwas Chlor enthalten kann; hierauf filtrirt man es auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt die Menge desselben. Die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Man fällt die Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und entfernt dann das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure. Hierauf wird die selenichte Säure durch eine Auflösung von schweflichter Säure auf die Weise, wie es pag. 368. angeführt worden ist, bestimmt. — Bei der Zersetzung des Chlorschwefels durch Wasser mufs man sehr vorsichtig sein, damit nicht schweflichte Säure dabei entweicht. Es ist indessen besser, in der Auflösung blofs die Menge der Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, und daraus den Chlorgehalt zu berechnen; die Menge des Schwefels ergiebt sich am besten aus dem Verlust. Man zersetzt den zu untersuchenden Chlorschwefel durch Wasser in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel, und läfst die Auflösung längere Zeit an einem warmen Orte digeriren. Der ausgeschiedene Schwefel ist im Anfange milchicht; wenn er sich nachher abscheidet, vereinigt er sich zu flüssigen Tropfen, die lange in der Kälte flüssig bleiben, und etwas Chlor enthalten. Läfst man aber das Ganze längere Zeit digeriren, so wird der Schwefel fest, vorzüglich, wenn man ihn mit einem Glasstabe berührt. Man filtrirt ihn dann, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit Salpetersäure, um durch sie die Wirkung der schweflichten Säure auf die darauf hinzuzusetzende Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde zu verhindern. Aus der Menge des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man dann den Gehalt an Chlor.

Einige chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, doch lösen sich mehrere von diesen in Säuren auf. Es ist dies bei manchen Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden der Fall. Hat man solche

Verbindung zu untersuchen, so löst man sie in einer Säure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und versetzt sie mit einer Silberoxydauflösung, um auf dieselbe Weise durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch in der Kälte aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheile. Wenn indessen die Auflösung nur in der Wärme geschieht, so kann sich leicht ein Theil des Metalls, das mit dem Chlor verbunden ist, durch die Salpetersäure oxydiren, und Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht jedoch nur in sehr wenigen Fällen, vorzüglich dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure bis zur Trocknifs abdampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaure Silberoxydauflösung die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Einige in Wasser unlösliche Chlormetalle lösen sich auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Will man in einer kleinen Quantität von Chlorsilber die Menge des Silbers mit Genauigkeit bestimmen, so mufs man es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen; es wird dadurch regulinisches Silber gebildet, während Chlorwasserstoffgas entweicht. Man bedient sich hierzu eines solchen Apparats, wie pag. 219. abgebildet ist; das Chlorsilber wird in die Kugel *g* gelegt, und mit dieser gewogen. Man entwikkelt auf die gewöhnliche Weise das Wasserstoffgas; es verwandelt sich das Chlorsilber schon bei einer nicht sehr starken Hitze in regulinisches Silber. Wenn kein

Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, was man daran sehen kann, dafs keine weifse Nebel mehr erzeugt werden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an die Mündung der Glasröhre von der Glaskugel *g* hält, so läfst man das Ganze erkalten, und wägt das metallische Silber. — Auf dieselbe Weise kann man überhaupt die meisten der Chlormetalle, deren Oxyde durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Metalle verwandelt werden, behandeln. Es ist dabei nur zu bemerken, dafs zur Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas eine etwas gröfsere Hitze erfodert wird, als zur Reduction der Oxyde. Von den häufiger vorkommenden Chlormetallen pflegt man indessen nur das Chlorblei noch auf diese Weise zu behandeln, wenn man es wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in Wasser auflösen will.

Man kann das Chlorsilber noch auf eine andere, aber nicht so vortheilhafte, Weise zerlegen, und darin die Menge des Silbers quantitativ bestimmen. Es wird in einem kleinen Porcellantiegel mit dem doppelten Gewichte an kohlensaurem Natron, oder was besser ist, mit dem doppelten Gewichte einer Mengung von 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen kohlensaurem Natron zusammengemengt, und über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Das Silber wird dadurch schon vollständig, unter Entweichung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das Alkali nicht ganz in Flufs kömmt. Wenn kein Brausen mehr bemerkt wird, läfst man den Porcellantiegel vollständig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten Zustande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgesüfst, geglüht und gewogen. Diese Methode wird mit vielem Vortheil angewandt, wenn es nicht angeht, das geschmolzene Chlorsilber in eine Glaskugel zu bringen; sie ist besonders dann vortheilhaft, wenn man bei einer Analyse das erhaltene Chlorsilber in einem Porcellantiegel

geschmolzen und darauf gewogen hat, und nun bestimmen will, ob das Chlorsilber ganz rein ist. Es wird hierauf mit kohlensaurem Alkali überschüttet und geglüht, worauf sich dann leicht aus der Menge des erhaltenen Silbers ersehen läfst, ob das zur Untersuchung angewandte Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte oder nicht.

Um das Quecksilberchlorür zu zerlegen, braucht man es nur mit einer Auflösung von caustischem Kali zu digeriren. Die vom Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Chlor als Chlorkalium. Man macht die Auflösung durch Salpetersäure sauer, und versetzt sie mit der salpetersauren Silberoxydauflösung, um das Chlor als Chlorsilber zu fällen. Aus dem erhaltenen Quecksilberoxydul könnte man auf verschiedene Weise die Menge des Quecksilbers bestimmen; es ist indessen besser, eine neue Quantität des Quecksilberchlorürs im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und mit einer Auflösung von Zinnchlorür zu behandeln, um auf die Weise, wie es pag. 258. gezeigt worden ist, die Menge des metallischen Quecksilbers zu bestimmen.

Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Weise untersucht werden, dafs man eine gewogene Menge davon im fein gepulverten Zustande in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit Wasser mengt, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, bis nichts davon mehr absorbirt wird. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall, und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Man filtrirt das Schwefelmetall, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer gefällt wird. Man filtrirt dies ab, und fällt durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber. Aus

dem erhaltenen Schwefelmetall und dem Chlorsilber kann die Zusammensetzung der Substanz bestimmt werden. — Es ist hierbei nothwendig, dafs, nachdem man einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge geleitet hat, man dasselbe umschüttelt, damit alle Theile der gepulverten Substanz mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen. Ob kein Gas mehr absorbirt wird, sieht man daran, dafs, nachdem man das Gemenge längere Zeit geschüttelt hat, es doch noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Man kann diese in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen noch auf eine andere Weise untersuchen, welche auch bei den Chlorverbindungen angewandt werden kann, deren Metalle nur aus neutralen Auflösungen durch auflösliche Schwefelverbindungen vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie dies der Fall beim Mangan, Eisen, Zink und Kobalt ist. Man übergiefst eine gewogene Menge der zu untersuchenden Chlorverbindung mit wasserstoffschwefligem Schwefelammonium, oder mit der Auflösung von Schwefelbaryum oder einer anderen auflöslichen Schwefelverbindung. Dies geschieht am besten in einer Flasche, die verschlossen werden kann, damit das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme ausgesetzt werden kann. Nachdem das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt worden ist, zersetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Chlorammonium, oder Chlorbaryum, und überschüssig zugesetztes wasserstoffschwefliges Schwefelammonium oder Schwefelbaryum enthält, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, und setzt darauf, um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu. Nach dem Filtriren fällt man aus der Flüssigkeit durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber, und bestimmt daraus die Menge des Chlors, das in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war.

Auf eine ganz andere Weise, wie alle angeführten

Chlorverbindungen, werden die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Chlors mit Kohle untersucht. Man behandelt eine kleine gewogene Menge derselben mit Kupferoxyd auf eine Weise, wie es im 51sten Abschnitt beschrieben werden soll, und bestimmt die Menge der erhaltenen Kohlensäure, woraus sich die der Kohle, und durch den Verlust die des Chlors ergiebt.

Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustande untersucht, kann man übrigens auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen, durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalls berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergiebt sich dann aus dem Verlust. Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich indessen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, dafs die quantitative Bestimmung des mit dem Chlor verbundenen Metalls nicht dadurch bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid wird durch Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwicklung von schwefelichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterläfst bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlorwasserstoffgas entwickelt; und Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber; es verwandelt sich dies erst nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme in schwefelsaures Silberoxyd.

Es sind die Chlormetalle oft in gröfseren, oft aber auch in sehr kleinen Mengen in andern, in der Natur vorkommenden Verbindungen enthalten, wie z. B. in Fluorverbindungen, in arseniksauren, phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Verbindungen.

Wenn kieselsaure Verbindungen Chlormetalle enthalten, und sich durch Säuren zersetzen lassen, so behandelt man sie in der Kälte mit Salpetersäure. Wird die Verbindung nur in der Wärme durch Säuren zerlegt, so mufs man sie damit in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen wird, digeriren lassen. Es wird dann zuerst die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und darauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung gesetzt, um das Chlor zu fällen. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit scheidet man zuerst durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd ab, und bestimmt dann die Menge der übrigen Basen, die noch zugegen sind, nach den früher angegebenen Methoden. Zu diesen in der Natur vorkommenden Verbindungen gehört der Sodalith, Eudialith und Pyrosmalith.

Lassen sich kieselsaure Verbindungen, die Chlormetalle enthalten, durch Säuren nicht zersetzen, so mufs man sie mit kohlensaurem Alkali glühen. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch kohlensaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst werden. Man übersättigt dann die Auflösung mit Salpetersäure, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxydauflösung.

Die Analyse der Fluorverbindungen, so wie der arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen, welche Chlormetalle enthalten, geschieht auf die Weise, dafs man eine gewogene Menge davon, wenn es sein kann, in der Kälte in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt. Es ist gut, zur Bestimmung

des Chlors in allen diesen Verbindungen eine besonders abgewogene Menge davon anzuwenden. Die Fluorverbindungen müssen in einem Platingefäfs aufgelöst werden, in welchem man sie mit Wasser verdünnt, und durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber fällt. Wenn nur eine höchst geringe Menge des Fluormetalls zugegen ist, kann die Verbindung auch in gläsernen Gefäfsen zersetzt werden. Enthält eine solche Verbindung auch nur eine sehr geringe Menge Chlormetall, und ist in derselben zugleich eine grofse Menge Phosphorsäure, welche sich nicht mit grofser Genauigkeit bestimmen läfst, vorhanden, so ist es nicht möglich, den Gehalt an Fluor unmittelbar zu bestimmen. Dies ist z. B. bei mehreren Varietäten des Apatits der Fall. Man bestimmt dann in zwei verschiedenen abgewogenen Mengen die Quantität des Chlors und die der Basen, welche theils als Oxyde mit der Phosphorsäure, theils als Metalle mit Fluor und Chlor verbunden sind. Ein anderer Theil der Verbindung wird dann noch mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron geglüht, und nach dem Glühen mit Wasser behandelt; man erhält so eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und Fluornatrium, welche man auf die Weise, wie es pag. 503. angegeben worden ist, untersucht.

Das freie Chlorgas läfst sich äufserst schwer dem Volumen nach bestimmen, da es sowohl vom Wasser als auch vom Quecksilber aufgelöst wird, und daher durch diese beiden Flüssigkeiten nicht gesperrt werden kann. Am besten ist es, das freie Chlorgas, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, sobald es sich entwickelt hat, vorsichtig durch Ammoniak zu leiten, das mit Wasser verdünnt worden ist. Ein Theil des Ammoniaks wird dann zersetzt, und es bildet sich Chlorammonium, welches aufgelöst bleibt, während Stickstoffgas entweicht. Man mufs darauf sehen, dafs sich das Chlor so langsam wie möglich entwickelt, damit die Zersetzung vollständig ge-

schehen kann, und neben dem Stickstoffgas kein Chlorgas entweicht. Am besten ist es, das Ammoniak in eine Flasche von ziemlich grofsem Volumen zu giefsen, und diese mit einem Korke zu verschliefsen, durch den die Glasröhre geleitet wird, welche das Chlorgas zuführt. Der Kork mufs nicht ganz luftdicht die Flasche verschliefsen, damit das Stickstoffgas entweichen kann. Es ist nöthig, dafs Ammoniak im Ueberschufs vorhanden ist, damit sich nicht Chlorstickstoff bilden kann. Wenn die Entwickelung des Chlors aufgehört hat, treibt man durch kohlensaures Gas alles Chlor aus der Entbindungsflasche und dem Gasableitungsrohr, damit sich auch diese Menge Chlor durch Zersetzung des Ammoniaks in Chlorammonium verwandelt. Es kann dies auf eine ähnliche Weise geschehen, wie es pag. 377. bei der Absorbtion des Schwefelwasserstoffgases durch metallische Auflösungen gezeigt worden ist. — Die ammoniakalische Auflösung macht man darauf durch Salpetersäure sauer, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber.

Was die Oxydationsstufen des Chlors und deren Verbindungen mit Basen betrifft, so hat die Untersuchung derselben oft grofse Schwierigkeiten. Um in chlorsauren Salzen die Menge des Chlors, das die Säure enthält, und die Menge des Metalls, das in dem Oxyde enthalten ist, zu bestimmen, ist es am besten, eine gewogene Menge des chlorsauren Oxydes zu glühen; es verwandelt sich dies dann in Chlormetall, während Sauerstoff entweicht. Enthält das Salz kein Krystallisationswasser, so kann die Zusammensetzung desselben leicht aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls berechnet werden. Man könnte auch aus dem Volumen des entweichenden Sauerstoffgases die Menge der Chlorsäure bestimmen.

Wichtiger, in technischer Hinsicht, ist die Analyse der chlorichtsauren Salze. Besonders hat man die Auflösungen des chlorichtsauren Natrons und Kali's, gemengt mit Chlornatrium und Chlorkalium, und die chlorichtsaure Kalk-

erde, gemengt mit Chlorcalcium und Kalkhydrat — welche Verbindung gewöhnlich Chlorkalk genannt wird — oft zu untersuchen, da diese Verbindungen als Bleichmittel und als Zerstörungsmittel von Miasmen häufig gebraucht werden, und es defshalb wichtig ist, zu wissen, eine wie grofse Menge Chlor sie bei Behandlung mit Säuren entwickeln. Was die Untersuchung des Chlorkalks, oder vielmehr die Bestimmung des Chlors betrifft, das eine gewogene Menge davon bei Behandlung mit Säuren entwickelt, so hat Gay-Lussac (*Annales de Chemie et de Physique, T. XXVI. pag.* 162.) ein Verfahren dazu angegeben. Dies besteht darin, dafs man eine gewogene Menge des Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und damit eine bestimmte Menge einer mit Wasser verdünnten Auflösung von Indigo in Schwefelsäure entfärbt. Die gröfsere oder geringere Menge der entfärbten Indigoauflösung bestimmt die Menge des Chlors, welche durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus dem Chlorkalke ausgetrieben wird. Wenn man jedoch nicht die gehörige Vorsicht hierbei gebraucht, so soll nach Morin (*Journal de Pharmacie, Oct.* 1828) dieses Verfahren oft unsichere Resultate geben. Es verändert sich nämlich die mit Wasser verdünnte Indigoauflösung, wenn sie längere Zeit aufbewahrt wird; auch entweicht zuweilen etwas Chlor, das durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus der Verbindung ausgetrieben wird, ehe es den Indigo entfärbt. Dies ist der Fall, wenn die Mengung sehr langsam geschieht. Der Erfolg des Resultats hängt daher bei diesem Verfahren sehr von der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit ab, mit welcher beide Flüssigkeiten gemischt werden. Morin schlägt defshalb eine andere Methode vor, von welcher man indessen noch nicht weifs, ob dadurch sichere Resultate erhalten werden.

Wenn der Chlorkalk blofs aus chlorichtsaurer Kalkerde, gemengt mit der Menge von Chlorcalcium, die bei

der Bereitung desselben entstehen mufs, besteht, so kann die Menge des Chlors, welche durch Säuren daraus entwickelt wird, wohl am genausten auf die Weise bestimmt werden, dafs man eine gewogene Menge Chlorkalk in einem passenden Apparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das entweichende Chlorgas durch verdünntes Ammoniak leitet; man übersättigt dann dies mit Salpetersäure, und versetzt es mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen. Es kann hierzu ein solcher Apparat angewandt werden, wie pag. 376. abgebildet ist, doch hat man nicht nöthig, so viele Flaschen mit Ammoniak mit der Entbindungsflasche zu verbinden, wie dort angegeben ist. Um zuletzt alles Chlor aus dem leeren Raume der Entbindungsflasche durch das Ammoniak absorbiren zu lassen, kann man sich auch hier einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bedienen; man mufs hierbei nur darauf sehen, dafs in der Entbindungsflasche immer ein Ueberschufs von Schwefelsäure bleibt.

Diese Methode der Prüfung läfst sich indessen nicht anwenden, wenn der Chlorkalk chlorsaure Kalkerde enthält. Dies ist sehr häufig der Fall, besonders, wenn bei Bereitung desselben nicht alle Erwärmung vermieden worden, und das Kalkhydrat mit einem Uebermaafse von Chlor behandelt worden ist.

Nach Liebig (Poggendorff's Annalen, T. XV. pag. 545.) verwandeln die Auflösungen der chlorichtsauren Salze eine Auflösung von Schwefelbaryum in schwefelsaure Baryterde, indem der Sauerstoff der chlorichten Säure den Schwefel in Schwefelsäure, und der Sauerstoff der mit der chlorichten Säure verbundenen Base das Baryum in Baryterde verwandelt. Würde man daher die Menge der schwefelsauren Baryterde bestimmen, was leicht angeht, wenn man das Ganze mit einer freien Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, übersättigte, und dann die entstandene schwefelsaure Baryterde glühen, um sie

dadurch vom beigemengten Schwefel zu befreien, so könnte man daraus die Menge der chlorichten Säure bestimmen. Hieraus liefse sich die Menge des Chlors berechnen, die durch Säuren aus dem Chlorkalke entwickelt wird, denn dieser Menge Chlor entspricht die Menge Sauerstoff, welche in der, aus dem Schwefelbaryum entstandenen, Schwefelsäure und Baryterde enthalten ist.

Ist in einer Auflösung eine chlorsaure Verbindung, und zugleich eine Chlorverbindung, und soll die Menge beider für sich bestimmt werden, so kann dies ohne Schwierigkeiten geschehen, wenn keine chlorichtsaure Verbindung noch zugleich darin enthalten ist. Man setzt zu der Auflösung, wenn sie keine freie Base enthält, salpetersaure Silberoxydauflösung, wodurch nur das Chlor der Chlorverbindung als Chlorsilber gefällt wird; man kann daher aus dem Gewichte desselben leicht den Gehalt an Chlor in der Chlorverbindung berechnen. Wenn man nun einen andern Theil der Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, darauf glüht, und wiederum in Wasser oder in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, so wird sowohl das Chlor der Chlorverbindung, als auch das der chlorsauren Verbindung als Chlorsilber gefällt. Man braucht nun blofs im Chlorsilber den Gehalt an Chlor zu bestimmen, und die schon bekannte Menge des Chlors in der Chlorverbindung davon abzuziehen. Man findet auf diese Weise den Gehalt an Chlor in der chlorsauren Verbindung, woraus sich leicht die Menge der Chlorsäure berechnen läfst.

XLVIII. Brom.

Die quantitative Bestimmung des Broms in seinen Verbindungen mit Metallen, könnte in den meisten Fällen wohl am besten auf die Weise geschehen, dafs man eine gewogene Menge der Bromverbindung in der Wärme

durch Schwefelsäure zersetzt, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxydes die Menge des Metalls, und aus dem Verlust die des Broms berechnet. Da bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt wird, so mufs man die Zersetzung nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Es läfst sich noch auf andere Weise die Quantität des Metalls in Brommetallen bestimmen. Wenn die Verbindung in Wasser oder in verdünnten Säuren auflöslich ist, und sich die Basen aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der neutralen Auflösung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium niederschlagen lassen, so kann man auch durch diese Fällungsmittel die Metalle vom Brom trennen, und darauf quantitativ bestimmen. Löst sich hingegen die Verbindung in Wasser oder in Säuren nicht auf, so kann man oft die Menge der Base auf folgende Weise bestimmen: Man glüht einen gewogenen Theil der Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Es löst sich dann Bromkalium oder Bromnatrium, und das überschüssig angewandte kohlensaure Alkali auf, während die Metalle als Oxyde ungelöst zurück bleiben, wenn diese in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind.

Nach diesen Methoden findet man indessen die Menge des Broms nur durch den Verlust. Man kann aber auch die Menge des Broms in den Verbindungen, die in Wasser auflöslich sind, unmittelbar bestimmen, da das Brom nicht allein mit dem Silber, sondern auch mit mehreren anderen Metallen unlösliche Verbindungen bildet. Vielleicht würde sich auch zur Fällung des Broms in Bromverbindungen eine salpetersaure Silberoxydauflösung mit

demselben Vortheil anwenden lassen, wie zur Fällung des Chlors in Chlorverbindungen, da das Bromsilber dem Chlorsilber, in seinem Verhalten gegen Wasser, gegen verdünnte Salpetersäure und Ammoniak, sehr ähnlich zu sein scheint. Es ist indessen noch nicht durch Versuche entschieden, ob das Brom aus seinen Verbindungen durch Silberoxydauflösung so vollständig gefällt wird, wie das Chlor aus seinen auflöslichen Verbindungen.

Um Brom und Chlor quantitativ von einander zu trennen, ist bis jetzt noch keine Methode bekannt.

XLIX. Jod.

Die quantitative Bestimmung des Jods in Jodmetallen kann in den meisten Fällen durch Schwefelsäure auf dieselbe Weise geschehen, wie die des Broms in Brommetallen. Da bei der Zersetzung der Jodmetalle durch Schwefelsäure schweflichte Säure und Jod entwickelt wird, so darf man auch hierbei keine Platingefäfse anwenden. Aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalls; die Menge des Jods findet man auf diese Weise durch den Verlust. Einige Jodmetalle, wie z. B. das Quecksilberjodid, werden durch die Schwefelsäure nicht zersetzt.

Sind die Jodmetalle in Wasser oder in Säuren löslich, so kann man das Jod leicht von den Metallen trennen, die sich aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der neutralen Auflösung durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium fällen lassen. Die in Wasser unlöslichen Jodmetalle können auch durch Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron zerlegt werden. Bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser löst sich dann Jodkalium oder Jodnatrium, so wie das überschüssig angewandte kohlensaure Alkali auf, und das Metall bleibt als Oxyd ungelöst zurück, wenn es in der Auflösung des kohlensauren Alkali's unlöslich ist.

Da das Jod mit sehr vielen Metallen Verbindungen bildet, die in Wasser unlöslich sind, so kann man durch die Auflösung mehrerer metallischer Oxyde das Jod aus seinen in Wasser auflöslichen Verbindungen fällen, und dann aus der Menge des entstehenden unlöslichen Jodmetalls die Menge des Jods berechnen. Man weifs indessen noch nicht mit Genauigkeit, welche Metalloxydauflösung sich am besten dazu eignet. Vielleicht ist die Anwendung einer salpetersauren Silberoxydauflösung am vortheilhaftesten; man mufs dann mit denselben Vorsichtsmaafsregeln das Jodsilber fällen, wie man Chlorsilber zu fällen pflegt. — Es ist übrigens zu bemerken, dafs viele in Wasser unlösliche Jodmetalle doch nicht ganz unlöslich darin sind, wenn in demselben sich Salze aufgelöst befinden.

Man kann das Jod in den in Wasser auflöslichen Verbindungen, nach Balard's und Soubeiran's Vorschlag (*Journ. de Pharm.*, 1828. *p.* 421.), von den auflöslichen Brom- und Chlorverbindungen auf die Weise trennen, dafs man es in Kupferjodür verwandelt; dies löst sich in Wasser nicht auf, während das dabei entstehende Kupferbromid oder Kupferchlorid in Wasser auflöslich ist. Versetzt man eine im Wasser auflösliche Jodverbindung, z. B. Jodkalium oder Jodnatrium, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird dadurch kein Kupferjodid gebildet, da dieses nicht zu existiren scheint; es bildet sich dann nur Kupferjodür, wefshalb aber die Hälfte des Jods frei wird und in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, wodurch diese braun gefärbt wird. Um nun alles Jod vollständig als Kupferjodür zu fällen, setzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Ann., T. XII. p. 604.), zu dem aufgelösten Jodmetall eine Auflösung von einem Theile krystallisirtem schwefelsauren Kupferoxyd und $2\frac{1}{4}$ Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Das in der Auflösung enthaltene Metall, das mit Jod verbunden war, ver-

wandelt sich dadurch in schwefelsaures Oxyd, während sich das schwefelsaure Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxyd auf Kosten eines Antheils von Kupferoxyd oxydirt, dessen Kupfer sich mit der Menge Jod verbindet, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben würde, wenn man zu derselben blofs eine Kupferoxydauflösung, ohne Zusatz von Eisenoxydulauflösung, setzen würde. — Das erhaltene unlösliche Kupferjodür wird abfiltrirt und ausgewaschen; darauf trocknet man es, und bestimmt das Gewicht desselben, woraus man dann die Menge des Jods berechnet. Die Brom- oder Chlorverbindung, wenn diese zugegen war, bleibt unzersetzt in der Auflösung. Man fällt dann die Menge des Chlors oder des Broms durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung.

L. Stickstoff.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas, kömmt nur bei der Trennung dieses Gases von andern Gasarten vor. Man läfst gewöhnlich die andern, mit demselben verbundenen Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren, und bestimmt dann das Volumen desselben. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert werden. Es soll dann auch angeführt werden, wie man Gemenge vom Stickstoffgas und Sauerstoffgas, z. B. atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Von den Oxydationsgraden des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben sehr genau auf folgende Weise: Man setzt zu der Flüssigkeit so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser), bis sie rothes Lackmuspapier bläut. Der Ueberschufs

schufs der hinzugesetzten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch abgeschieden, dafs man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein geringer Theil durch überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt; man mufs daher nach dem Durchleiten des Gases die Flüssigkeit erwärmen. Die ausgeschiedene kohlensaure Baryterde wird darauf abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann nur salpetersaure Baryterde aufgelöst; man dampft sie vorsichtig bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab, und bestimmt das Gewicht des erhaltenen trocknen Salzes, woraus man den Gehalt an Salpetersäure berechnet. — Besser ist es jedoch, auf folgende Weise zu verfahren: Man setzt zu der Flüssigkeit, worin sich die Salpetersäure befindet, eine hinlängliche Menge Baryterdehydrat, und dampft sie dann langsam bis zur Trocknifs ab, ohne vorher die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Kohlensäuregas zu fällen; es wird diese durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse übergiefst man mit Wasser, und filtrirt die kohlensaure Baryterde ab. Man kann nun die von der kohlensauren Baryterde abfiltrirte Auflösung der salpetersauren Baryterde bis zur Trocknifs abdunsten, und aus dem Gewichte des Rückstandes die Menge der Salpetersäure bestimmen. Weit besser ist es aber, aus der Auflösung der salpetersauren Baryterde die Baryterde durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Man berechnet dann aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde die Menge der salpetersauren Baryterde; dies ist sehr leicht, da sich die erhaltene schwefelsaure Baryterde zu der salpetersauren Baryterde in der Auflösung eben so verhält, wie das Atomgewicht der schwefelsauren Baryterde zu dem der salpetersauren Baryterde. Aus dem Gewichte der salpetersau-

ren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Salpetersäure.

Ist Salpetersäure mit Basen verbunden, so zersetzt man das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure in einem Platintiegel, und verjagt die Salpetersäure und die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Glühen. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet man dann die Menge der Basen; den Gehalt an Salpetersäure findet man auf diese Weise durch den Verlust. Es versteht sich, dafs in diesem Fall das schwefelsaure Salz von der Art sein mufs, dafs es durch Glühen seine Schwefelsäure nicht verliert.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so hinterlassen sie in den meisten Fällen nach dem Glühen reines Oxyd; es läfst sich dann die Menge der Salpetersäure durch den Verlust bestimmen, wenn kein Krystallisationswasser im Salze enthalten ist. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfodern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Diese können nur durch sehr heftiges Glühen vollständig zersetzt werden; auch ziehen sie dann beim Zutritt der Luft Kohlensäure an.

Man kann indessen auf andere Art die Base von der Salpetersäure trennen, und dann auch in manchen Fällen die Säure unmittelbar bestimmen. Wenn die Salpetersäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, mit welchem sie ein in Wasser auflösliches Salz bildet, und wenn aus der Auflösung dieses Salzes sich das Metalloxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läfst, so trennt man es durch dieses Fällungsmittel von der Säure. Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der Salpetersäure und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit einer Auflösung von Baryterdehydrat

im Ueberschufs, und verfährt darauf ganz so, wie es oben angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, so verbindet sich die überschüssig zugesetzte Baryterde mit Kohlensäure; zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure, und endlich in schwefelsaure Baryterde. Wenn nun die trockne Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; man versetzt die Auflösung derselben mit Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Salpetersäure.

Wenn die Salpetersäure an ein Metalloxyd gebunden ist, das aus seiner Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt werden kann, in dieser Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, wie viele basische salpetersaure Salze, so kann man die Verbindung mit Wasser mengen, und durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, bis von diesem Gase nichts mehr absorbirt wird. Am besten ist es, das Mengen in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es noch nach Entfernung des Entbindungsapparats stark danach, so verschliefst man die Flasche und schüttelt sie anhaltend; hierdurch werden noch die Theile der Verbindung zersetzt, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit nach Oeffnung der Flasche noch stark nach Schwefelwasserstoffgas, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; ist dies nicht der Fall, so mufs man von Neuem Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten. — Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man dann auf dieselbe Weise, wie es kurz vorher bei

der Zersetzung solcher salpetersaurer Salze, die in Wasser auflöslich sind, gezeigt worden ist.

Eben so gut kann man diese in Wasser unlöslichen salpetersauren Salze auf folgende Weise, die von Mitscherlich d. j. (Poggendorff's Annalen, T. IX. pag. 403.) zuerst angegeben worden ist, untersuchen. Man übergiefst eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, und läfst sie damit einige Zeit hindurch in einer Flasche, die verschlossen werden kann, digeriren. Hierauf bringt man das entstandene Schwefelmetall auf ein Filtrum, und leitet durch die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, welche salpetersaure Baryterde und überschüssig hinzugesetztes Schwefelbaryum enthält, einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch das Schwefelbaryum, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, in kohlensaure Baryterde verwandelt wird. Diese Zersetzung geschieht indessen sehr langsam, und erfodert oft ein Durchströmen des Kohlensäuregases von mehr als 24 Stunden. Es ist gut, das Ganze nachher bis zur Trocknifs abzudampfen, und den trocknen Rückstand mit Wasser zu behandeln, wodurch nur die salpetersaure Baryterde aufgelöst wird; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, welche oben angegeben worden ist.

Bei dieser Methode sowohl, als auch bei der vorhergehenden, ist es nöthig, dafs die in Wasser unlösliche salpetersaure Verbindung vor dem Wägen aufs feinste gepulvert wird, weil sonst Theile derselben leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases oder des Schwefelbaryums entgehen können.

Enthält das zu untersuchende salpetersaure Salz ein Metalloxyd, welches sich aus einer neutralen Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern nur durch die auflöslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und Erden vollständig als Schwefelmetall fällen läfst, wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks und Kobalts,

so wird die Auflösung, oder wenn das Salz unlöslich ist, eine abgewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum auf die Weise behandelt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Hat man eine in Wasser lösliche Verbindung der Salpetersäure zu untersuchen, deren Base sich durch Baryterdehydrat vollständig aus der Auflösung fällen läfst, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist, so ist der Gang der Untersuchung, um die Menge der Salpetersäure zu finden, einfacher. Man digerirt dann eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Baryterdehydrat, und kocht sie später damit auf. Hierauf dampft man das Ganze vorsichtig bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trockne Masse mit Wasser, wodurch nur salpetersaure Baryterde aufgelöst wird, während kohlensaure Baryterde und die durch die Baryterde gefällte Base ungelöst zurück bleibt.

Die Auflösungen der salpetersauren Verbindungen der Baryterde und Strontianerde zersetzt man, wenn sie untersucht werden sollen, zuerst mit Schwefelsäure, um aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde oder Strontianerde die Menge der Base zu berechnen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man dann die überschüssige Schwefelsäure durch eine Auflösung von Baryterdehydrat, und bestimmt dann die Salpetersäure auf die mehrmals erwähnte Weise.

Nach den bis jetzt angegebenen Methoden läfst sich in den meisten salpetersauren Verbindungen nicht nur die Menge der Base, sondern auch die der Salpetersäure genau bestimmen. Enthalten diese dann noch Krystallisationswasser, so läfst sich die Menge desselben aus dem Verluste finden. — Nur in einigen salpetersauren Verbindungen kann der Gehalt an Salpetersäure nicht unmittelbar bestimmt, sondern nur durch den Verlust gefunden werden. Dies ist z. B. bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien der Fall; man mufs diese

durch Schwefelsäure zersetzen, und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Alkali's die Quantität des Alkali's, und durch den Verlust die der Salpetersäure bestimmen.

Befinden sich indessen in einer Auflösung salpetersaure Salze mit alkalischer Base, und will man mit Genauigkeit die Menge der Salpetersäure bestimmen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei mäfsiger Hitze das Ganze in einer Retorte bis zur Trocknifs; das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet. Man mufs Sorge tragen, dafs während der Destillation nichts von der überdestillirenden Säure verloren geht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit in der Vorlage langsam bis zur Trocknifs, und übergiefst die trockne Masse mit Wasser; hierdurch wird die salpetersaure Baryterde aufgelöst, während kohlensaure Baryterde ungelöst zurück bleibt. Es kann auch neben der kohlensauren Baryterde schwefelsaure Baryterde ungelöst zurück bleiben, wenn während der Destillation Schwefelsäure in die Vorlage übergegangen ist. In der Auflösung der salpetersauren Baryterde bestimmt man die Menge der Salpetersäure durch Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise. — Dieser Methode kann man sich mit vielem Vortheile bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwässern, welche salpetersaure Salze enthalten, bedienen.

Die Verbindungen der salpetrichten Säure werden am besten auf die Weise untersucht, dafs man in ihnen die Menge der Base bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste findet. Man kann die salpetrichtsauren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen, und aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berechnen; ebenfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch Glühen darin zerstören, und dann die Menge der zurückbleibenden Base bestimmen.

Bei diesen Methoden ist es jedoch schwer, die Menge des Krystallisationswassers in der Verbindung zu bestimmen.

Alle Oxydationsstufen des Stickstoffs können vollständig zersetzt werden, wenn man die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet. Diese Methode wandte zuerst Dulong (*Annales de Chemie et de Physique, T. II. pag.* 319.) bei der Untersuchung der wasserfreien salpetrichten Säure an. Er bediente sich einer Porcellanröhre, worin er eine gewogene Menge von gut gereinigtem Kupfer- oder Eisendraht in einem grofsen Ueberschufs legte. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit Korken versehen, durch welche eine Glasröhre ging. Die eine dieser Glasröhren dient dazu, das Gas hinzuzuleiten, und die andere dazu, das Gas nach der Zersetzung abzuleiten, um das Volum desselben zu messen. Das abgeleitete Gas wird noch durch eine Glasröhre geleitet, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, um es bei der Bestimmung des Volum stets frei von aller Feuchtigkeit zu haben. Den Theil der Porcellanröhre, in welchem der Metalldraht liegt, erhitzt man nun bis zum Rothglühen, und leitet darauf das Gas dadurch. Es bildet sich dann Eisen- oder Kupferoxyd und Stickstoffgas; man bestimmt nach Beendigung des Versuches das Gewicht des entstandenen Eisen- oder Kupferoxydes, indem man den metallischen Draht nach dem Versuche wägt; man mifst ferner das Volum des aufgefangenen Stickstoffgases. Enthält die Verbindung Wasser, so wird dies zum Theil durch das Chlorcalcium absorbirt, zum Theil aber, wenn Eisendraht angewandt wurde, zersetzt; das Stickstoffgas enthält dann Wasserstoffgas.

Die Gemenge des Stickstoffgases mit andern Gasarten werden noch auf eine andere Weise untersucht; es ist indessen besser, hiervon erst in dem folgenden Abschnitte, im Zusammenhange mit der Analyse anderer Gasarten, zu reden. Auch wird es zweckmäfsiger sein,

dort erst zu zeigen, wie man Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, z. B. die atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit, und nicht ohne Gefahr untersuchen. Da sie sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente zersetzen, so könnte man wohl auf diese Weise das Verhältnifs derselben bestimmen; doch lassen sich die Producte der Zersetzung nicht sehr genau sammeln, weil diese von einer starken Explosion begleitet ist. Bringt man diese Verbindungen mit Kupfer und Wasser zusammen, so erhält man Verbindungen von Kupfer mit Chlor oder Jod, während Stickstoffgas frei wird. In diesen entstandenen Verbindungen kann nun die Menge des Chlors oder Jods mit Genauigkeit bestimmt werden; das sich entwickelnde Stickstoffgas wird aufgefangen, und dem Volum nach bestimmt.

Sehr wichtig sind die Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs, oder des Cyans, mit andern Substanzen. Die Untersuchung derselben kann auf die Weise geschehen, dafs man die Menge des Metalls mit Genauigkeit bestimmt, und den Gehalt an Cyan durch den Verlust findet. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandeln. Bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Chlormetalls, so findet man leicht die Zusammensetzung des Cyanmetalls, wenn dieses kein Krystallisationswasser enthält. — Ist das Cyan mit Metallen verbunden, die sich durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren Auflösungen vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, so kann man auch durch dieses Gas die Zersetzung bewirken, selbst wenn die Cyanverbindung in Wasser unlöslich ist. Man braucht diese dann nur mit Wasser zu mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten; hierdurch wird das

Metall in Schwefelmetall verwandelt, und kann seiner Menge nach bestimmt werden. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann Cyanwasserstoffsäure.

Will man indessen die Menge des Cyans unmittelbar bestimmen, so geschieht dies auf folgende Weise: Man mengt einen abgewogenen Theil der Cyanverbindung mit einer gehörigen Menge von Kupferoxyd, und glüht sie damit. Das Cyan wird dadurch in Kohlensäuregas und in Stickstoffgas verwandelt, und zwar so, dafs in dem entstandenen Gasgemenge zwei Volum des erstern auf ein Volum des letztern enthalten sind. Man kann dann leicht aus dem Volum des Gasgemenges die Menge des Cyans finden, welche in der Verbindung enthalten war. Alle Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, um ein genaues Resultat zu erhalten, werden im folgenden Abschnitt umständlich angegeben werden, wefshalb sie hier übergangen werden können.

Häufiger, als die einfachen Cyanmetalle, werden die Doppelcyanmetalle dargestellt, und von diesen am häufigsten die Verbindungen des Cyans mit Eisen und andern Cyanmetallen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist defshalb schwieriger, als die der einfachen Cyanmetalle, weil sie der Zersetzung weit mehr als diese widerstehen. Sind in ihnen Metalle enthalten, die sich in andern Verbindungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle fällen lassen, so wird in den meisten Fällen durch dieses Gas keine Zersetzung bewirkt; auch läfst sich in den Doppelcyanüren, welche Eisencyanür oder Eisencyanid enthalten, das Eisen nicht durch wasserstoffschwefliges Schwefelammonium als Schwefeleisen fällen, selbst wenn diese Verbindungen in Wasser auflöslich sind. Auch durch andere Reagentien, welche aus andern Auflösungen die Metalle vollständig fällen, werden diese, wenn sie mit Cyan verbunden sind, nicht gefällt. Selbst durch Schwe-

felsäure, auch wenn diese concentrirt angewandt wird, werden sie nur dann vollständig zersetzt, wenn man sie so lange damit erhitzt, bis auch die überschüssige Schwefelsäure verjagt worden ist; bei niedriger Temperatur werden sie unzersetzt durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst. Ist die Zersetzung durch Schwefelsäure in der Hitze erfolgt, so kann man aus den erhaltenen schwefelsauren Oxyden die Zusammensetzung der Cyanverbindung berechnen.

Man kann indessen die Zerlegung dieser Doppelcyanverbindungen wenigstens in sehr vielen Fällen noch auf die Weise bewirken, dafs man eine gewogene Menge davon, am besten im gepulverten Zustande, mit rauchender Salpetersäure in einem Kolben übergiefst, und diesen, wenn die erste Einwirkung vorüber ist, anhaltend erhitzt, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Die Metalle, die mit dem Cyan verbunden sind, verwandeln sich in Oxyde. Aus diesen bestimmt man die Menge der Metalle, und findet dann die des Cyans durch den Verlust, wenn die Verbindung kein Krystallisationswasser enthielt.

Die Zersetzung dieser Verbindungen kann auch in vielen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht man die Auflösung einer solchen Verbindung, oder wenn diese in Wasser unlöslich ist, das Gemenge der gepulverten Verbindung mit Wasser, mit einem Ueberschufs von Quecksilberoxyd, so oxydirt dieses die mit dem Cyan verbundenen Metalle, während das reducirte Quecksilber sich mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet und aufgelöst wird. Ist Eisencyanür oder Eisencyanid in der zur Untersuchung angewandten Verbindung, so wird das Eisen in Eisenoxyd verwandelt und ausgeschieden; um es indessen vollständig zu fällen, ist eine längere Digestion nothwendig. Man filtrirt dies ab, und glüht es; hierbei bleibt dann Eisenoxyd zurück, während sich der Ueberschufs des Quecksilberoxyds, welches mit dem Eisenoxyd

gemengt war, verflüchtigt. Diese Art der Zerlegung scheint indessen die zu sein, welche weniger empfehlungswerth ist, weil durch Quecksilberoxyd keine vollständige Zersetzung bewirkt wird. Enthält die Cyanverbindung Cyankalium, so wird, nach C. Gmelin (Schweigger's Jahrbuch, T. XXXIV. pag. 331.), mit dem Eisenoxyd auch Kali niedergeschlagen, das durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist.

Auch durch Glühen beim Zutritt der Luft kann die Zersetzung der Doppelcyanverbindungen bewirkt werden, doch ist dazu eine lange anhaltende Glühhitze erforderlich, besonders wenn in ihnen Cyankalium oder Cyannatrium enthalten ist. Man erhält dann die Metalle der Cyanverbindung als Oxyde, und scheidet diese von einander.

Will man die Menge des Cyans in dieser Verbindung unmittelbar bestimmen, so kann dies so wie bei den einfachen Cyanmetallen geschehen; man glüht eine gewogene Menge davon mit Kupferoxyd, und bestimmt aus dem erhaltenen Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas die Menge des Cyans in der Verbindung. Erhält man hierbei Wasser, so ist dies als Krystallisationswasser oder als hygroscopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen läfst sich in vielen Fällen sehr leicht dadurch bestimmen, dafs man sie gelinde erhitzt, und aus dem hierdurch entstehenden Gewichtsverlust den Wassergehalt bestimmt. Die Verbindungen des Eisencyanürs mit Cyankalium und Cyannatrium verlieren schon an einem warmen Orte, oder wenn sie unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gestellt werden, ihr Krystallisationswasser gänzlich; die Verbindungen des Eisencyanürs hingegen mit Cyanbaryum und Cyancalcium behalten einen kleinen Theil davon hartnäckig, und die Menge

desselben kann bei der Zersetzung der Verbindungen mit Kupferoxyd bestimmt werden.

Was die Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff betrifft, und die Verbindungen, welche die cyanichte Säure und die Cyansäure mit Basen bilden, so werden auch diese am genauesten untersucht, wenn in ihnen die Menge der Base bestimmt wird. Will man die Menge des Cyans in den Säuren unmittelbar finden, so mufs eine gewogene Menge des Salzes, in welcher die Menge der Base, und daher auch die der Säure bekannt ist, mit Kupferoxyd geglüht werden. Hierbei mufs man ein Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas erhalten; aus dem Volum desselben bestimmt man die Menge des Cyans. Um die Menge der Base in den cyanichtsauren Salzen zu finden, kann man sich, nach Wöhler (Poggendorff's Annalen, T. I. pag. 117.), verschiedener Methoden bedienen. Man leitet über eine gewogene Menge des Salzes trocknes Chlorwasserstoffgas, während diese durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwenden kann, ist der, welcher pag. 319. abgebildet ist. Es bildet sich dabei eine grofse Menge Kohlensäuregas und Chlorammonium, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Man treibt das Chlorammonium durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparats die Menge des erhaltenen Chlormetalls, woraus sich die Quantität der Base ergiebt.

Da die cyanichte Säure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt, und die Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz im Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal, und erhält dann, unter Entwickelung von Ammoniak, die Base des cyanichtsauren Salzes an Kohlensäure gebun-

den, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyanichtsauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trocknifs abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Die Basen, die mit der cyanichten Säure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyanichtsauren Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

LI. Wasserstoff.

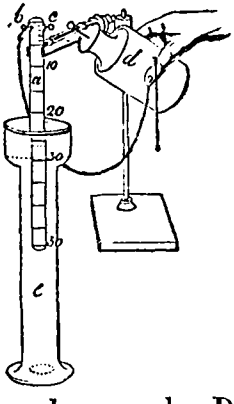
Wenn Wasserstoff als Gas mit andern Gasarten, z. B. mit Sauerstoffgas, gemengt ist, so bestimmt man das Volum, und somit auch die Quantität desselben durch die Raumverminderung, welche statt findet, wenn das Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas angezündet wird. Aus der Raumverminderung ergiebt sich, wenn Sauerstoffgas zurück bleibt, das Volum des Wasserstoffgases; es beträgt zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases.

Zu diesem Versuche bedient man sich eines Instruments, das weiter unten abgebildet ist; es besteht aus einer Glasröhre *a*, die von dickem Glase sein mufs, und an einem Ende zugeschmolzen, am andern offen ist. Nahe dem zugeschmolzenen Ende gehen zwei Drähte von Eisen oder Platin, *b* und *c*, durch das Glas. Sie sind so luftdicht eingekittet, oder bei dünnen Glasröhren eingeschmolzen, dafs sie innerhalb der Röhre sich einander in einer Entfernung von einer oder einigen Linien gegenüber stehen, aber sich nicht berühren; aufserhalb der Röhre kön-

nen beide Drähte abgerundet sein. Der Raum innerhalb der Röhre ist nun in gleiche Theile getheilt. Bei den Versuchen, um blofs das relative Verhältnifs von gemengten Gasarten zu finden, können die Theile willkührlich sein; in anderen Fällen, vorzüglich wenn man aus dem Volum des gemessenen Gases das Gewicht desselben berechnen will, bedient man sich als Maafseinheit eines Cubikcentimeters. Man verfährt, um die Theilung genau zu bekommen, auf folgende Weise: Man schmilzt eine kleine Glasröhre an einem Ende zu, und füllt sie mit so viel Quecksilber, als ein Cubikcentimeter davon einnimmt, wozu, da bei + 4° ein Gramm Wasser nöthig ist, um ein Cubikcentimeter anzufüllen, so viel Gramm Quecksilber gehören, als das specifische Gewicht des angewandten Quecksilbers gröfser ist, als das des Wassers. Darauf schneidet man den übrigen Theil der Glasröhre ganz nahe der Quecksilberoberfläche ab, und schleift, je nachdem es erforderlich ist, mehr oder weniger vom Rande derselben ab. Auf diese Weise bewirkt man, dafs die Röhre, wenn sie mit Quecksilber angefüllt ist, und das überstehende Quecksilber mit einer kleinen matt geschliffenen Glasplatte abgestrichen worden ist, genau einen Cubikcentimeter davon enthält. Diesen Cubikcentimeter Quecksilber giefst man nun in die Glasröhre, die eingetheilt werden soll; man hat sie genau senkrecht aufgestellt, und bezeichnet durch einen Strich mit dem Diamant auf der Aufsenseite der Röhre den Stand des Quecksilbers. Es wird dies nun so oft wiederholt, bis die ganze Röhre eingetheilt worden ist.

Um das Gasgemenge zu untersuchen, füllt man die Röhre mit Quecksilber, und sucht dabei sorgfältig zu vermeiden, dafs nicht kleine Blasen von atmosphärischer Luft an den Wänden der Röhre zurück bleiben. Man bewirkt dies, wenn man die Glasröhre zuerst nicht ganz voll mit Quecksilber füllt, und sie damit hin und her bewegt; zuletzt streicht man dann noch mit der Fahne einer Feder

längs der Wände der Röhre. Wenn sie darauf mit Quecksilber gefüllt ist, stellt man sie in eine Quecksilberwanne, und läfst eine kleine Menge des Gasgemenges, das untersucht werden soll, da hineinsteigen. Hierauf bringt man diese Glasröhre *a* in ein gröfseres, mit Quecksilber gefülltes, Glas *e*, dessen Höhe wenigstens eben so grofs, wie die der Glasröhre *a* sein mufs. Um die Glasröhre *a* fortbringen zu können, stellt man sie in der Quecksilberwanne in einen kleinen Porcellantiegel, und setzt sie mit diesem in das Glas *e*. Man senkt sie dann so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und bestimmt genau das Volum des Gasgemenges. Um die Röhre in dem Quecksilber fest zu halten, klemmt man sie zwischen die Backen eines Halters, der an einem Holzstocke höher und tiefer geschraubt werden kann, wie es in beistehender Figur abgebildet ist.



Hierauf entzündet man das aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestehende Gasgemenge durch einen electrischen Funken. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man eine Metallkette oder einen metallischen Draht mit einem Ende um den Draht *b* windet, und das andere Ende davon um die äufsere Belegung einer geladenen Leidener Flasche *d* legt. Den Knopf der Flasche bringt man dann an den Draht *c*, wodurch ein electrischer Funken von *c* bis *b* durch das Gasgemenge springt, und dieses entzündet.

Bestand das Gasgemenge aus zwei Volum Wasserstoffgas und mehr als einem Volum Sauerstoffgas, so bleibt nach der Entzündung genau so viel von letzterm Gase zurück, als davon über die Hälfte vom Volum des Wasserstoffgases vorhanden war. Man senkt dann

die Glasröhre *a* so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und mifst das Volum des rückständigen Sauerstoffgases. Da das verschwundene Gas aus zwei Volum Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, so findet man dann leicht das Verhältnifs der gemengten Gasarten.

Bestand das Gasgemenge aus zwei Volum Wasserstoffgas und weniger als einem Volum. Sauerstoffgas, so ist das zurückbleibende Gas Wasserstoffgas. Man mifst das Volum desselben und berechnet aus der Menge des verschwundenen Gasgemenges die Menge Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

Weifs man indessen nicht, ob das nach der Verpuffung zurück gebliebene Gas aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas besteht, so bestimmt man das Volum desselben und setzt Sauerstoffgas hinzu, doch nicht weniger als die Hälfte vom Volum des rückständigen Gases beträgt. Hierauf leitet man den electrischen Funken hindurch. Entsteht dadurch keine Raumverminderung des Gases, so besteht das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas aus Sauerstoffgas; entsteht eine Raumverminderung, so ist vorhin Wasserstoffgas zurück geblieben.

Um das Sauerstoffgas in die Glasröhre hinzuzuleiten, verfährt man auf folgende Weise: Man legt etwas chlorsaures Kali, etwa einige Decigramm, in eine kleine, an eine Glasröhre geblasene Glaskugel, und zieht den übrigen Theil der Glasröhre in eine Spitze aus; zugleich biegt man diesen noch so, dafs das Ganze dadurch zu einer kleinen Retorte wird. Darauf bringt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das chlorsaure Kali zum Schmelzen; und wenn man an der raschen Gasentwickelung sieht, dafs Sauerstoffgas frei wird, schmilzt man die Spitze der Glasröhre zu, und läfst die kleine Retorte erkalten. Will man nun etwas reines Sauerstoffgas zu einem Gase treten lassen, so bricht man die Spitze der Retorte ab, und bringt das chlorsaure Kali zum Schmelzen;

zen; das Ende des Retortenhalses leitet man dann in das Quecksilber, damit das sich entwickelnde Gas in die Glasröhre steigen kann.

Es ist hierbei noch zu bemerken, dafs ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch den electrischen Funken nicht entzündet wird, wenn das Volum des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Enthält das Gasgemenge z. B. nach Davy (Gilbert's Annalen, Tom. LV. pag. 101.), 14 Volum Sauerstoffgas, oder nach Humboldt und Gay-Lussac (Gilbert's Annalen, Tom. XX. pag. 52.) nur $9\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas auf 1 Volum Wasserstoffgas, und umgekehrt 26 Volum, nach Davy, auf 1 Volum Sauerstoffgas, so erfolgt keine Detonation mehr. Wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, wird weiter unten gezeigt werden.

Da ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich im Augenblick der Entzündung aufserordentlich stark ausdehnt, so mufs das Volum des zu untersuchenden Gasgemenges nur ungefähr ein Drittel von dem Raume der Glasröhre betragen, in welcher die Verbrennung geschehen soll. Ist das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gröfser, so mufs man befürchten, dafs bei der Entzündung des Gases durch die starke Ausdehnung etwas davon aus der Glasröhre entweicht, wodurch natürlich der Versuch ganz ungenau wird.

Da es jedoch bei genauen Versuchen wünschenswerth ist, nicht mit zu kleinen Mengen von Gas zu arbeiten, so kann man sich zu diesen Versuchen einer anders eingerichteten Verpuffungsröhre, die Mitscherlich vorgeschlagen hat, bedienen. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Verpuffungsröhre dadurch, dafs nahe dem offnen Ende durch beide Seiten der Glasröhre zwei Löcher gebohrt sind, welche einander gegenüber stehen; es sind diese von der Gröfse, dafs ein Kork hindurch gehen

kann, welcher zugleich auch die Röhre luftdicht verschliefst. Man kann die Glasröhre beinahe bis zu diesem Korke mit dem Gasgemenge anfüllen, und den electrischen Funken hindurch schlagen lassen, ohne befürchten zu brauchen, dafs die Röhre springt.

Bei diesen Versuchen kann man sich, nach Döbereiner, zur Verbindung des Gasgemenges, statt des electrischen Funkens, des fein zertheilten Platins bedienen, durch welches über Quecksilber ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf dieselbe Weise zu Wasser verbunden wird, wie durch die Entzündung vermittelst des electrischen Funkens. Man mengt einen Theil des Platinschwammes mit vier Theilen Thon, und formt dies zu einer Kugel. An diese befestigt man einen Platindraht, den man wieder mit einem ausgeglühten feinen Eisendraht verbinden kann. Wenn nun die Kugel gelinde ausgeglüht worden ist, bringt man sie durch das Quecksilber in das Gasgemenge. Die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases geht auf diese Weise allmälig vor sich, wenn die gehörige Menge von Thon hinzugesetzt worden ist. Wenn keine Raumverminderung mehr statt findet, zieht man die Kugel vermittelst des Eisendrahts aus der Glasröhre, und bestimmt dann das Volum des rückständigen Gases. Im Uebrigen verfährt man so, wie es oben angeführt worden ist. — Die Anwendung des Platinschwammes hat den grofsen Vortheil, dafs man zur Untersuchung des Gasgemenges keine Glasröhre nöthig hat, in welcher Metalldrähte eingekittet oder eingeschmolzen worden sind. Man erhält jedoch dadurch kein so genaues Resultat wie durch Entzündung des Gasgemenges durch den electrischen Funken; bei genauen Versuchen mufs man daher sich nicht des Platinschwammes bedienen. In den Fällen hingegen, wenn im zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge vorhanden ist, dafs es nicht mehr durch den electrischen Funken entzündet werden kann,

bedient man sich dieser Platinkugeln mit grofsem Vortheil, nur müssen sie dann mehr Platin und weniger Thon enthalten. Nach Turner (Poggendorff's Annalen, T. II. pag. 210.) geschieht auf diese Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältnifs des einen Gases zum andern wie 1 zu 100 ist; es ist indessen nothwendig, dafs man sich dann Röhren von gröfserem Durchmesser bedient, weil in schmalen Röhren der Versuch weit später beendet wird.

Bei diesen Versuchen, so wie überhaupt bei allen quantitativen Untersuchungen von Gasen ist es, besonders wenn man mit gröfsern Mengen arbeitet, durchaus nothwendig, dafs man drei Umständen, die bei der quantitativen Untersuchung fester Körper nicht berücksichtigt zu werden brauchen, eine besondere Aufmerksamkeit schenkt. Nimmt man hierauf keine Rücksicht, so können die gefundenen Resultate oft bedeutend fehlerhaft sein.

Der erste von diesen drei Umständen ist die Beobachtung der Temperatur. Das Gas mufs, wenn das Volum desselben gemessen werden soll, dieselbe Temperatur wie die umgebende Luft haben. Hat man ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, und will man das rückständige Gas messen, so mufs man hiermit längere Zeit warten, damit es sich vorher gehörig abkühlt. Hat sich indessen während der Zeit, in welcher das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gemessen, und nachher das des zurückgebliebenen Gases wieder bestimmt wurde, die Temperatur im Zimmer geändert, so mufs hinsichtlich der Resultate eine Correction gemacht werden. Dieselbe Correction geschieht auch bei Gasversuchen, von denen noch weiter unten die Rede sein wird, wo man ein Volum irgend eines Gases, das bei einer gewissen Temperatur gemessen worden ist, mit einem andern Volum, das bei einer ganz andern Temperatur gemessen und gewogen worden ist, vergleichen will, um das Gewicht desselben zu erfah-

ren. Da alle Gasarten durch jeden Grad des hundertheiligen Thermometers um 0,00375 ihres Volums, das sie bei 0° einnehmen, durch die Wärme ausgedehnt werden, so berechnet man zuerst, wie viel das Volum des gemessenen Gases bei 0° betragen würde. Man findet dann leicht, wie viel zu diesem Volum hinzukommen mufs, wenn das Gas bei irgend einer höheren Temperatur als 0° gemessen worden ist. Es sind z. B. 100 Volum des Gases bei +10° Temperatur gemessen worden, man will indessen wissen, wie viele Volum dies bei + 20° sein würden. Hätte man die 100 Volum bei 0° gemessen, so würden sie sich, wenn die Temperatur bis 10° erhöht worden wäre, um 10 × 0,00375 oder um 0,0375 ihres Volums vermehrt, und dann 103,75 Volum betragen haben. Würde die Temperatur auf 20° erhöhet worden sein, so würden sie sich um 20 × 0,00375 oder um 0,075 ihres Volums ausgedehnt, und dann 107,5 Volum betragen haben. Es verhalten sich daher 100 Volum bei 10° gemessen zu demselben Gas bei 20° gemessen, wie 103,75:107,5; die bei 10° gemessenen 100 Volum werden daher bei 20° 103,61 Volum betragen.

Die Beobachtung des Barometerstandes ist der zweite Umstand, der bei genauen Untersuchungen von Gasgemengen ebenfalls nothwendig berücksichtigt werden mufs. Die Bestimmung der Veränderungen, die das Volum eines Gases beim Wechsel des Barometerstandes erleidet, ist ganz einfach; da sich dies im umgekehrten Verhältnifs ändert, wie der Barometerstand. Das Volum eines Gases bei 0,760 Meter Barometerstand, und bei 0,750 Meter Barometerstand gemessen, verhält sich zu einander wie 0,750 : 0,760; beträgt daher das Volum eines Gases bei 0,760 Meter Barometerstand 100, so wird es bei 0,750 Meter Barometerstand 101,3 betragen. — Obgleich nun eigentlich die Veränderungen, die der Barometerstand während der Versuche, wenn sie auch einige Tage dauern, erleidet, oft unbedeutend sind, und manchmal gar nicht

berücksichtigt zu werden brauchen, so werden doch die Correctionen wegen des Barometerstandes überaus wichtig, wenn das gemessene Gasvolum, wie das sehr häufig der Fall ist, bei einem geringeren Drucke gemessen worden ist, als der der Atmosphäre ist, welcher durch das Barometer angezeigt wird. Wenn z. B. ein Gasgemenge bei dem gewöhnlichen Druck der Luft über Quecksilber in einer graduirten Glasröhre auf die Weise gemessen worden ist, dafs der Stand des Quecksilbers innerhalb und aufserhalb der Glasröhre gleich ist, und darauf, wenn der gröfste Theil des Gasvolums, entweder durch Verbrennung oder durch Absorbtion, verschwunden ist, beim Messen des rückständigen Gasvolums, wegen der geringen Tiefe der Quecksilberwanne, die Glasröhre nicht so weit herabgedrückt werden kann, dafs der innere Quecksilberstand mit dem äufsern in eine Ebene kömmt, so befindet sich dann das Gas dadurch, dafs das Quecksilber innerhalb der Röhre höher steht, in einem ausgedehnteren Zustande. In diesem Falle mifst man genau den Abstand zwischen der Quecksilberoberfläche innerhalb der Glasröhre und der aufserhalb derselben. Man zieht diese Höhe von dem Barometerstande ab, bei welchem das Gas früher gemessen worden ist, und hat dann den wahren Druck des rückständigen Gases. Die Berechnung ist nun ganz dieselbe wie vorher. War das ganze Gasvolum bei 0,760 Meter Barometerstand gemessen worden, und beträgt darauf der Abstand zwischen der innern und äufsern Quecksilberoberfläche bei dem rückständigen Gase 0,300 Meter, so erleidet diese nur einen Druck von 0,460 Meter.

Der dritte Umstand, der noch berücksichtigt werden mufs, ist die Feuchtigkeit, die sich in den Gasen befindet. Wenn ein zu untersuchendes Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas besteht, und vollkommen trocken ist, so ist nach der Verpuffung durch den electrischen Funken das rückständige Gas durch die Entstehung von

Wasser vollkommen feucht. Dasselbe ist bei andern Gasgemengen der Fall, wenn durch Absorbtion vermittelst einer wäfsrigen Flüssigkeit ein Theil des Gases hinweggenommen worden ist. Hat man daher das rückständige Gasvolum auf die gewöhnliche Weise gemessen, indem man den Stand des Quecksilbers aufserhalb und innerhalb der Glasröhre oder der Glasglocke in dieselbe Ebene gestellt hat, so mufs man von diesem Volum noch das des Wassergases abziehen, welches der Temperatur nach darin enthalten sein kann. Wie viel dies beträgt, kann man leicht, wenn das Gas den höchsten Grad der Feuchtigkeit hat, nach Tabellen in den Lehrbüchern der Chemie und Physik berechnen (Berzelius Lehrbuch, T. I. pag. 378.); man findet dort einer wie hohen Quecksilbersäule bei jedem Thermometergrade das Wassergas das Gleichgewicht halten kann. Beträgt z. B. das feuchte Gas 100 Volum bei 0,760 Meter Barometerstand der Luft, und einer Temperatur von $+10^{\circ}$ C., so kann sich darin eine Menge Wassergas befinden, die einer Quecksilbersäule von 9,5 Millimeter das Gleichgewicht hält. Es müssen daher diese 9,5 Millimeter von dem Barometerstande der Luft abgezogen werden, wenn man wissen will, wie viel Volum das Gas bei dem oben angegebenen Barometerstande im trocknen Zustande einnehmen würde. Da sich nun 0,760 Meter zu 0,7505 Meter verhalten wie 100 Volum des feuchten Gases zu dem trocknen Gase, so beträgt das Volum des trocknen Gases 98,7. — Hat man einen Theil des Gases durch eine Flüssigkeit absorbiren lassen, so mufs auch der Druck dieser Flüssigkeit, welche über dem Quecksilber steht, in Rechnung gebracht werden; besser ist es indessen, diese durch Löschpapier einsaugen zu lassen.

Aufserdem ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen erst Faraday (Poggendorff's Annalen, T. VIII. p. 124.) aufmerksam gemacht hat. Es tauschen sich nämlich trockne Gasarten, wenn sie über Quecksil-

ber aufbewahrt werden, nach längerer Zeit ganz mit atmosphärischer Luft aus. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dafs die Berührung zwischen Glas und Quecksilber nicht so ganz vollkommen ist, und dafs so durch feine Canäle der Umtausch der Gasarten gegen atmosphärische Luft nicht ganz gehindert werden kann. Ein vollkommner Umtausch findet jedoch erst nach Jahresfrist statt. — Man mufs defshalb aber nicht zu lange mit der Analyse von Gasarten zögern, wenn man sie über Quecksilber aufbewahrt.

Die Analyse des Gasgemenges von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, oder von Wasserstoffgas und Stickstoffgas, geschieht auf eine ganz ähnliche Weise, wie es eben gezeigt worden ist; es war daher nicht nöthig, früher den Gang, der bei diesen Untersuchungen einzuschlagen ist, anzuführen. Besteht das Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so bestimmt man das Volum desselben und setzt zu demselben ungefähr halb so viel Sauerstoffgas. Hierauf bestimmt man wiederum das Volum des Gasgemenges, und läfst den electrischen Funken hindurch schlagen. Aus der Raumverminderung ergiebt sich dann leicht die Menge Wasserstoffgas, welche im Gasgemenge enthalten war, und zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Wenn auch die ganze Menge des zu untersuchenden Gases aus Wasserstoffgas würde bestanden haben, so würde doch die hinzugesetzte Menge Sauerstoffgas hinreichend gewesen sein, um es in Wasser zu verwandeln. Das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas besteht daher nur aus Stickstoffgas und überschüssig hinzugesetztem Sauerstoffgase. Man erfährt das Volum des Stickstoffgases, wenn man das Volum des Wasserstoffgases von dem des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges abzieht.

Besteht ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, wie z. B. die atmosphärische Luft, so ist der Gang der Untersuchung derselbe, nur setzt man dann,

statt des Sauerstoffgases, Wasserstoffgas hinzu. Es ist etwas umständlicher, sich kleine Mengen von Wasserstoffgas schnell zu verschaffen, wie kleine Mengen von Sauerstoffgas. Ist es nicht nöthig, dafs das hinzuzusetzende Wasserstoffgas vollkommen frei von Wasserdämpfen sei, so entwickelt man das Wasserstoffgas in einer Entbindungsflasche aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die Entbindungsflasche, in welche man Zink legt, und dasselbe mit Wasser übergiefst, mufs durch einen Kork luftdicht geschlossen sein, durch welchen zwei Löcher gebohrt worden sind. Durch das eine geht ein Trichter mit langem Halse, der beinahe auf den Boden der Flasche reicht; durch das andere Loch geht eine Gasableitungsröhre. Es ist gut, eine kleine Entbindungsflasche anzuwenden. Wenn man Schwefelsäure durch den Trichter gegossen hat, mufs man noch so lange warten, bis das entweichende Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparat getrieben hat, und, wenn es angezündet wird, ganz ruhig brennt. Die Gasentwickelung mufs übrigens sehr langsam geschehen, damit durch das Gas nicht zu viel Wasser mit fortgeführt wird. Man läfst alsdann so viel Wasserstoffgas zu den Gasgemengen treten, dafs das Volum desselben noch einmal so viel beträgt, als das des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Diese Menge von Wasserstoffgas würde hinreichend sein, mit der ganzen Menge des zu untersuchenden Gases Wasser zu bilden, wenn dies aus reinem Sauerstoffgase bestände und gar kein Stickstoffgas enthielte. Will man indessen die atmosphärische Luft untersuchen, welche beinahe 4 Volum Stickstoffgas gegen 1 Volum Sauerstoffgas enthält, so läfst man weniger Wasserstoffgas, etwa die Hälfte des Volums vom Gasgemenge, hinzu treten. Wenn nun das Volum des hinzugeleiteten Gases genau gemessen worden ist, leitet man den electrischen Funken durch das Gasgemenge. Ein Drittel der Raumverminderung zeigt, wie immer, das Volum des Sauerstoffgases in dem zur Un-

tersuchung angewandten Gasgemenge an. Aus der Menge des Sauerstoffgases ergiebt sich die des Stickstoffgases.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft hat man kaum nöthig, eine Correction wegen der Feuchtigkeit des nach der Verpuffung gemessenen Gases vorzunehmen, weil die angewandte atmosphärische Luft nicht vollkommen trocken, und das hinzugebrachte Wasserstoffgas gewöhnlich stark feucht ist.

Besteht das Gasgemenge aus Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so läfst man durch einen Theil desselben, ohne irgend etwas hinzuzusetzen, nachdem man das Volum genau bestimmt hat, den electrischen Funken schlagen. Nach der Verpuffung bleibt das Stickstoffgas entweder mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt zurück; man setzt dann Sauerstoffgas hinzu, um zu sehen, ob nun noch beim Durchschlagen des electrischen Funkens eine Raumverminderung entsteht. Ist dies der Fall, so war nach der ersten Verpuffung Stickstoffgas und Wasserstoffgas zurück geblieben, und man kann dann leicht die Zusammensetzung des Gasgemenges berechnen. Entstand aber keine Raumverminderung, so besteht das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Man läfst nun Wasserstoffgas hinzutreten, und bringt eine Verpuffung hervor. Von der aus der Raumverminderung berechneten Menge Sauerstoffgas zieht man nun noch die Menge Sauerstoffgas ab, welche vorher hinzugesetzt worden ist.

Zur Untersuchung dieser Gasgemenge, vorzüglich aber zur Untersuchung der atmosphärischen Luft, hat man mehrere andere Methoden vorgeschlagen, die indessen nicht so genaue Resultate geben, wie die angeführte; sie können daher hier übergangen werden. Die gebräuchlichsten der Methoden, nach welchen man das Sauerstoffgas absorbiren läfst, sind die, wo dies durch Phosphor, Stickstoffoxydgas und Schwefelkalium bewirkt wird.

Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs,

das Wasser, ist ein so aufserordentlich weit verbreiteter Körper, dafs dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der gröfsten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist. Die gewöhnlichste Art, das Wasser in Substanzen zu bestimmen, ist die, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man dann den Rückstand, und findet so durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als dafs sie ihr Wasser verliert. Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Krystallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer mufs die Erwärmung geschehen, damit durch Sprützen kein Verlust verursacht werden kann. Ist der Wassergehalt hingegen so grofs, dafs bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, wie dies z. B. der Fall bei mehreren Natronsalzen ist, so mufs das Salz im Platintiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht in's Schmelzen kömmt; wenn es auf diese Weise den gröfsten Theil seines Wassers verloren hat, erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich, und wägt den Tiegel. Wird das trockne Salz im Platintiegel durch die Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spirituslampe im Platintiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurück bleiben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange

anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie im Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, während sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft höher oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydulsalze, welche Wasser enthalten, auf die angeführte Weise behandelt werden; das letztere findet oft bei mehreren basischen Salzen statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt werden soll, thut man sie in eine kleine Retorte, um sie während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft zu schützen. Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so dafs dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es ist nöthig, dafs eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen wird, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze erweicht. Wenn nun der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse

der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen; dies mufs jedoch so geschehen, dafs vom Glase nichts verloren geht. Hierauf läfst man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft sehr verdünnt; würde man daher die Spitze nicht abfeilen, so würde man einen gröfsern Gewichtsverlust bekommen, und daher auch einen gröfsern Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, dafs man die Retorte sich mit Luft füllen läfst, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten nicht verändert wird.

Die ganz genaue Bestimmung des Krystallisationswassers in Salzen ist indessen mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Aufser dem chemisch gebundenen Krystallisationswasser enthalten alle Salze, wenn sie aus wäfsrigen Auflösungen krystallisirt sind, noch mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Menge gröfser oder geringer ist, je nachdem die Krystalle gröfser oder kleiner sind. Es rührt dies mechanisch eingeschlossene Wasser von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her. Die Menge desselben beträgt bei grofsen Krystallen oft mehrere Procent; bei sehr kleinen Krystallen beträgt sie gewöhnlich nur ein halbes Procent. Man kann den gröfsten Theil desselben aus dem Salze entfernen, wenn man dies pulvert, und bei einer Temperatur von 30 bis 40° auf Löschpapier liegen läfst. Sind indessen die Salze zum Verwit-

tern geneigt, wie viele Natronsalze, so mufs man sie gleich, wenn sie zerrieben sind, untersuchen, damit sie nicht auch chemisch gebundenes Wasser verlieren. Ist ein Salz geneigt zum Zerfliefsen, so mufs man es auf die Weise trocknen, dafs man es zwischen vieles Löschpapier legt, und unter einer Presse prefst. Das Löschpapier wird so oft erneuet, bis es nicht mehr feucht wird; darauf wendet man das Salz schnell zur Untersuchung an.

Sehr viele Salze haben kein Krystallisationswasser; sie enthalten aber mechanisch eingeschlossenes Wasser, wenn sie aus einer wäfsrigen Auflösung krystallisirt sind. Werden diese Salze durch Glühen nicht zerstört, so kann man sie, bevor man sie weiter untersucht, durch Glühen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser befreien; werden sie hingegen durch Glühen zersetzt, wie die wasserfreien salpetersauren Salze, so mufs man sie nur stark erhitzen, um das mechanisch eingeschlossene Wasser aus ihnen zu verjagen. Gewöhnlich aber decrepitiren alle diese Salze beim Erhitzen mit grofser Heftigkeit, besonders wenn die Krystalle grofs sind, so dafs dadurch ein grofser Theil des zu untersuchenden Salzes verloren gehen kann, wenn das Glühen nicht in einem gut bedeckten Tiegel geschieht. Es wird indessen das Decrepitiren bei Weitem weniger heftig, wenn man das Salz vor dem Erhitzen so fein wie möglich zerreibt, und es in diesem Zustande an einen mäfsig warmen Ort stellt. — Einige Salze, die Krystallisationswasser enthalten, verlieren gleichfalls das mechanisch eingeschlossene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind indessen nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, wie z. B. zweifach kohlensaures Kali, oder deren Krystallisationswasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, wefshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. unterphosphorichtsaure Kalkerde.

Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten,

werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt, so dafs in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie beim starken Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, dafs die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird bei einer solchen Hitze nicht zerstört. — Andere Salze hingegen, besonders die, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht so stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man mufs diese im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen, und die Luft auspumpen; wenn sie längere Zeit darunter gestanden haben, nimmt man das Gewicht derselben, und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, die sie verloren haben. Darauf stellt man sie zum zweiten Male unter die Glocke der Luftpumpe, und läfst sie wiederum längere Zeit im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehen. Hierauf wägt man sie zum zweiten Male. Stimmt das Gewicht der ersten Wägung mit dem der zweiten überein, so hatte sich schon beim ersten Austrocknen der ganze Wassergehalt des Salzes verflüchtigt. Stimmen hingegen beide Wägungen nicht überein, so wird das Salz zum dritten Male in den luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure gestellt, und dies mufs so oft wiederholt werden, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen nach vorher erfolgtem Trocknen übereinstimmen. Der Gewichtsverlust besteht nun in Wasser.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisationswasser, oder doch einen Theil davon so hartnäkkig, dafs es auf diese Weise nicht davon getrennt werden kann. In vielen Fällen kann man dann die Menge des Krystallisationswassers auf folgende Weise bestimmen: Man legt eine gewogene Menge des Salzes im fein

geriebenen Zustande in ein Gefäfs, und setzt dies in eine Schale, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Temperatur des Sandes mufs indessen nicht so hoch sein, dafs das Salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man dann neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger Zeit bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt es auf dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luftpumpe; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es von Neuem gewogen. Man wiederholt dies so oft, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen übereinstimmen.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe sie das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Es lassen sich hierzu keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden mufs, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen mufs, ist schon früher, p. 416., gezeigt worden.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber in den meisten Fällen so fest verbunden, dafs es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure

und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugesetzten Base bekannt ist, so hat man nur nöthig, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, von dem gemeinschaftlichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen. — Als Base bedient man sich bei dieser Methode, in fast allen Fällen, am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies besser als Erden und Alkalien hierzu, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in Wasser auf, und setzt Bleioxyd im Uebermaafs hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure im Bleisalze zu zerstören. Wird die Säure durch Glühen zerstört, so mufs man den Rückstand längere Zeit an einen warmen Ort hinstellen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschufs an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht im Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, so braucht man blofs die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure im Wasser mit einer Auflösung eines Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden. Es läfst sich indessen nur in den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser auf diese Weise der Wassergehalt bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen trocknen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann leicht die

Menge

Menge Wasser, die früher damit verbunden war. Zwar verbinden sich noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu in Wasser unlöslichen Salzen, doch kann in ihnen der Wassergehalt auf diese Weise nicht gefunden werden; denn diese Säuren bilden mit einer Base mehrere in Wasser unlösliche Salze, von denen die neutrale Verbindung nicht rein, sondern sehr oft mit basischen Verbindungen gemengt niederfällt, wenn auch die aufgelöste Säure genau durch Ammoniak neutralisirt worden ist. Man müfste dann noch die Menge der Base in dem erhaltenen Niederschlage durch eine besondere Untersuchung bestimmen. Dies ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verknüpft, und man erhält doch nicht immer ein sehr richtiges Resultat, weil oft die entstandene Verbindung nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Am besten ist es daher, immer in diesen Säuren nach der oben beschriebenen Methode durch Bleioxyd die Menge des Wassers zu bestimmen; man findet diese auch schon pag. 343. und 397. angeführt.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure, die im festen Zustande ist, der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, so braucht man nur eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu mengen, und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entstehende Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Der Wassergehalt ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverluste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyde eine leicht schmelzbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so braucht man nur das Bleioxyd in einen Platintiegel über die Säure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu erhitzen. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt, so mufs der Versuch in einer Retorte angestellt werden. Man mufs dann keine zu starke Hitze geben, damit das Bleioxyd das Glas nicht angreifen kann.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes

Wasser, das aus vielen derselben nur durch starke Hitze, aus einigen aber, z. B. dem Kali und Natron, selbst durch die stärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In letztern findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, dafs man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und von welchem der Ueberschufs der hinzugesetzten Säure sich leicht verjagen läfst. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschufs der Schwefelsäure vom schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer mit Genauigkeit vertrieben werden kann, als der Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure vom Chlorkalium oder Chlornatrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Alkali, oder aus dem erhaltenen Chlorkalium oder Chlornatrium berechnet man die Menge des trocknen Alkali's, und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht gut möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehalts in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. Im Vorhergehenden sind indessen besonders die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden mufs, wenn dies nicht auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann.

Wie ein Gasgemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas untersucht werden kann, ist oben beschrieben worden. Es mufs nun noch gezeigt werden, wie die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt wird. Hierbei sind oft viele Schwierigkeiten zu beseitigen. Das genaueste Resultat bei der Untersuchung der ammoniakalischen Verbindungen erhält man,

wenn man die mit dem Ammoniak verbundenen Substanzen bestimmt, und dann die Menge des Ammoniaks durch den Verlust findet. Da im Vorhergehenden ausführlich von der quantitativen Bestimmung der unorganischen Säuren gesprochen worden ist, so braucht hier nicht gezeigt zu werden, wie in auflöslichen ammoniakalischen Salzen die Menge der mit dem Ammoniak verbundenen Säure gefunden wird.

Wenn man in einer gewogenen Menge eines ammoniakalischen Salzes die mit Ammoniak verbundene Säure quantitativ bestimmt hat, so findet man jedoch durch den Gewichtsverlust nur die gemeinschaftliche Menge des Ammoniaks und des im Salze enthaltenen Wassers. Alle Verbindungen, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, enthalten Wasser, von dem wenigstens immer ein Theil mit zur Existenz des Salzes gehört, und nicht daraus verjagt werden kann, ohne zugleich eine Zersetzung des Salzes zu bewirken.

Will man in einer Verbindung die Menge des Ammoniaks bestimmen, so zersetzt man sie durch eine bestimmte Menge einer starken Base in der Hitze, und bestimmt die Menge des dabei entweichenden Wassers. Aus der Gewichtszunahme der hinzugesetzten Base findet man nach der Zersetzung die Menge der Säure, die mit dem Ammoniak verbunden war, woraus sich dann die gemeinschaftliche Menge des Ammoniaks und des entwichenen Wassers ergiebt. Wenn man den Gehalt an Wasser in dem ammoniakalischen Salze bestimmt hat, so läfst sich hieraus die Menge des Ammoniaks leicht berechnen. Man kann indessen auch die Menge des entweichenden Ammoniaks unmittelbar finden, wenn man dies in Chlorwasserstoffsäure leitet, und die Menge des Chlorammoniums bestimmt, die dadurch gebildet wird.

Soll die Menge des Ammoniaks durch den Verlust, und die des entweichenden Wassers unmittelbar bestimmt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man schüt-

tet so viel des ammoniakalischen Salzes, als man zur Untersuchung anwenden will, in einen kleinen Kolben, wie pag. 479. abgebildet ist. Da dieser von sehr starkem Glase sein mufs, so kann man ihn nicht aus einer Glasröhre blasen, sondern mufs ihn aus der Glashütte nehmen. In Ermangelung eines solchen Kolbens bedient man sich einer kleinen Retorte. Wenn man das Gewicht des Kolbens oder der Retorte bestimmt hat, schüttet man eine beliebige Menge des fein geriebenen Salzes hinein, und reinigt den Hals des Gefäfses vermittelst der Fahne einer Feder; dann wägt man zum zweiten Male, und erfährt so die Menge des Salzes, welche zur Untersuchung angewandt wird. Darauf thut man in den Kolben gepulverte reine caustische Kalkerde, wozu sich am besten gebrannter carrarischer Marmor eignet; man nimmt davon etwas mehr als das doppelte Gewicht des ammoniakalischen Salzes. Es wird beides durch Schütteln des Kolbens so genau wie möglich zusammengemengt, und das Gefäfs auf's Neue gewogen. Hierauf zieht man den Hals des Kolbens in eine feine Spitze, und biegt diese, so dafs dadurch die Form einer Retorte entsteht. Wendet man eine Retorte an, so wird der Hals derselben ebenfalls in eine Spitze ausgezogen. Nach dem Ausziehen des Halses wird der Kolben oder die Retorte zum vierten Male gewogen. Man verbindet dann den Hals durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b*, auf die Weise, wie es pag. 479. abgebildet ist. Diese Vorlage hat man mit ganzen Stücken caustischen Kali's gefüllt, und mit einer kleinen Glasröhre *c*, welche ebenfalls mit caustischem Kali angefüllt ist, in Verbindung gestellt. Die Glasröhre *c* und die Vorlage *b* mit der Cautschuckröhre werden vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt dann die Hitze so sehr wie möglich. Das Ammoniakgas entweicht sehr bald; ein Theil des Wassers wird aber hart-

näckig von der überschüssig hinzugesetzten Kalkerde und dem entstandenen Kalkerdesalze zurückgehalten, und entweicht erst, wenn man die Glaskugel auf's Heftigste erhitzt. Wenn die Glaskugel von sehr kleinem Umfange ist, kann das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; bei gröfseren Gefäfsen geschieht dies in einem kleinen Ofen über freiem Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei *d* ab, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Vorlage wird mit der Glasröhre und der Spitze gleichfalls gewogen; man trocknet dann die Spitze und wägt sie für sich allein. Das Gewicht derselben zieht man von dem der Vorlage und der Glasröhre ab, und rechnet es zu dem der Retorte hinzu. Der Verlust, den die Retorte durch das Glühen erlitten hat, besteht aus dem gemeinschaftlichen Gewichte des Ammoniaks und des Wassers. Die Gewichtszunahme, welche das caustische Kali erhalten hat, zeigt die Menge des Wassers in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze an; es ergiebt sich hieraus die Menge des Ammoniaks.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, dafs zur gänzlichen Vertreibung des Wassers aus der Retorte eine so grofse Hitze erforderlich ist, dafs das Glas der Retorte oft dabei erweicht. Wird der Versuch in einem Ofen über freiem Feuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, dafs nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, was durchaus erforderlich ist. Da nun das Ammoniak schon vollständig beim Anfange der Operation bei einer geringen Hitze ausgetrieben wird, und nur die vollständige Vertreibung des Wassers eine sehr grofse Hitze erfordert, so ist es weit zweckmäfsiger, den Versuch auf folgende Weise anzustellen: Man erhitzt die Retorte nur durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht derselben, so wie das der Vorlage und der Glasröhre

auf die Weise, wie es eben beschrieben worden ist. Aus dem Gewichtsverlust der Retorte ergiebt sich dann die ganze Menge des Ammoniaks und ein Theil des Wassergehalts, der durch das caustische Kali absorbirt worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des caustischen Kali's von dem Gewichtsverlust der Retorte ab, so erfährt man mit grofser Genauigkeit die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten Salze.

Wenn man mit kleinen Mengen eines ammoniakalischen Salzes, etwa nur mit Quantitäten von ein bis zwei Gramm, arbeitet, so ist es nicht nöthig, die Vorlage *b* anzubringen; man kann dann den Hals der Retorte unmittelbar durch einen Kork in eine Röhre mit caustischem Kali leiten.

Wenn man durch eine sehr starke Hitze alles Wasser aus dem rückständigen Kalkerdesalze in der Retorte vertreibt, so könnte man zugleich die Menge des Wassers sowohl, als auch die des Ammoniaks unmittelbar bestimmen. Man müfste zu dem Ende den Hals der Retorte mit einer Glasröhre in Verbindung bringen, welche mit caustischem Kali angefüllt ist, und diese wieder durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre verbinden, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist. Beide Glasröhren müssen einzeln vor dem Versuche gewogen werden. Die Gewichtszunahme, welche das caustische Kali erhielt, würde dann die Menge des Wassers, und die, welche das Chlorcalcium erhalten hätte, die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze anzeigen. Es ist jedoch noch nicht durch Versuche ausgemacht, ob auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten wird.

In einigen Fällen kann man in einem Salze die gemeinschaftliche Menge des Wassers und des Ammoniaks durch den Gewichtsverlust finden, den das Salz beim Glühen erleidet. Dies findet bei einigen Doppelsalzen statt, welche ein Ammoniaksalz mit einem andern Salze

mit feuerbeständiger Base bildet. Durch Glühen verbindet sich dann die Säure des Ammoniaksalzes mit dem Salze mit feuerbeständiger Base zu einem sauren Salze. Dies ist z. B. der Fall bei Doppelsalzen von phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak mit andern phosphorsauren und arseniksauren Salzen. — Auch bei ammoniakalischen Salzen, deren Säure selbst im reinen Zustande entweder ganz feuerbeständig ist, oder doch nur durch starkes Glühen zersetzt wird, kann durch schwaches Glühen in offenen Gefäfsen der gemeinschaftliche Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt werden. Dies findet statt bei den Verbindungen des Ammoniaks mit der Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonsäure, antimonichten Säure, Tantalsäure u. s. w. In einigen wenigen dieser Verbindungen wird beim Glühen beim Ausschlufs der Luft durch Zersetzung des Ammoniaks die Säure in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt.

Man kann das Ammoniak in den ammoniakalischen Salzen unmittelbar auf die Weise quantitativ bestimmen, dafs man es in Chlorwasserstoffsäure leitet, und aus der Menge des gebildeten Chlorammoniums die Menge des Ammoniaks berechnet. Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man löst eine gewogene Menge des ammoniakalischen Salzes in einem Kolben in wenigem Wasser auf, und verschliefst den Hals des Kolbens luftdicht mit einem Korke, durch welchen eine Glasröhre geleitet ist. Diese Glasröhre darf nicht tief in den Kolben hineinstehn, und ist aufserhalb derselben in einen spitzen Winkel gebogen; sie geht mit dem zweiten Ende beinahe bis auf den Boden eines gläsernen cylindrischen Gefäfses, das ungefähr die Höhe eines Fufses, und einen Durchmesser von einem oder zwei Zoll haben mufs. Mit einem Korke, durch den diese Glasröhre hindurchgeht, wird nun dieses cylindrische Gefäfs ebenfalls, jedoch nicht luftdicht, verschlossen. Der Cylinder ist so weit mit verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure angefüllt, dafs das Ende der Glasröhre ungefähr zwei Zoll unter der Säure steht. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, bringt man in den Kolben entweder eine Auflösung von caustischem Kali, oder auch Baryterdehydrat, doch immer so viel, dafs Base im Ueberschufs vorhanden ist, um das ammoniakalische Salz vollständig zersetzen zu können. Darauf stellt man den Kolben in ein Sandbad; durch das gelinde Erwärmen verflüchtigt sich dann das Ammoniak und geht in den Cylinder über, wo es sich mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorammonium verbindet. Im Anfange, wenn neben dem Ammoniak auch noch atmosphärische Luft aus dem Kolben in den Cylinder übergeht, werden Nebel von Chlorammonium mit dieser fortgerissen, und steigen mit ihr aus der Chlorwasserstoffsäure hervor; wenn die Operation gut geleitet wird, erreichen sie aber nur die halbe Höhe des Cylinders und senken sich dann durch ihre Schwere. Nach und nach wird dann die Temperatur erhöht; es ereignet sich hierbei oft, dafs die Masse im Kolben stark schäumt, und sogar übersteigt, wodurch dann der Versuch verunglückt. Dies ist besonders bei Anwendung des caustischen Kali's der Fall, weshalb die Anwendung des Baryterdehydrats vorzuziehen ist.

Wenn das Ammoniak übergetrieben worden ist, fährt man mit dem Kochen der Flüssigkeit im Kolben so lange fort, bis wenigstens die Hälfte vom Wasser derselben überdestillirt worden ist. Dies ist nothwendig, damit die Wasserdämpfe alles Ammoniak aus dem Kolben in den Cylinder treiben. Da indessen zuletzt, wenn sich fast kein Ammoniak mehr entwickelt, sehr leicht die Flüssigkeit aus dem Cylinder in den Kolben übersteigen kann, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Erhitzung desselben nicht gleichmäfsig geschieht, so thut man wohl daran, gegen das Ende der Operation die Glasröhre aus der Chlorwasserstoffsäure herauszunehmen, und die Mündung derselben unmittelbar über die Oberfläche der Säure

zu bringen, wodurch alle Gefahr des Mifslingens vermieden wird. — Die Chlorwasserstoffsäure in dem Cylinder wird darauf in einer kleinen tarirten Platinschale sehr vorsichtig bei so gelinder Wärme bis zur Trocknifs abgedunstet, dafs sich kein Chlorammonium verflüchtigen kann. Die Erhitzung darf daher den Kochpunkt des Wassers nicht übersteigen. Wenn die Masse scheinbar trocken ist, wird die Platinschale mit dem Chlorammonium gewogen. Man erwärmt sie darauf sehr gelinde, um die letzten Spuren von Chlorwasserstoffsäure und Wasser zu vertreiben, und bestimmt das Gewicht derselben von Neuem; dies wiederholt man so lange, bis zwei hinter einander folgende Wägungen übereinstimmen. Aus dem erhaltenen Chlorammonium berechnet man leicht die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze.

Nach den hier angeführten Methoden werden nicht nur die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak untersucht, sondern auch die der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak, oder, was das nämliche ist, die Verbindungen des Ammoniums mit dem Chlor, Brom oder Jod. Obgleich letztere Verbindungen kein Krystallisationswasser enthalten, so wird bekanntlich doch aus diesen, wenn sie durch Basen zersetzt werden, durch den Sauerstoff derselben und den Wasserstoff der Säuren oder des Ammoniums Wasser gebildet; es zeigen daher diese Verbindungen bei der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile dieselben Erscheinungen, wie die durch Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze.

Ist gasförmiges Ammoniak mit andern Gasen gemengt, welche durch Wasser nicht absorbirt werden, so trennt man es hierdurch von diesen. Durch trocknes Chlorcalcium liefse sich indessen das Ammoniakgas wohl von allen Gasarten trennen, mit denen es gemengt vorkommen könnte.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit Chlor, Brom,

Jod und Cyan, oder die Chlorwasserstoffsäure, die Brom-wasserstoffsäure, die Jodwasserstoffsäure und die Cyan-wasserstoffsäure, werden in ihren Auflösungen in Wasser nach Methoden quantitativ bestimmt, die zum Theil im Vorhergehenden schon angegeben sind. Zur Fällung der Chlorwasserstoffsäure bedient man sich der salpetersauren Silberoxydauflösung. Auch zur Fällung der Brom- und Jodwasserstoffsäure könnte diese wohl angewandt werden. Bei der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure scheint ebenfalls eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd am besten angewandt werden zu können. Aus der Menge des gefällten Cyansilbers wird dann die Menge der Säure in der Auflösung berechnet; vielleicht würde es sicherer sein, das Cyansilber durch Glühen in Silber zu verwandeln, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Cyansilbers, und daraus das der Cyanwasserstoffsäure zu berechnen. Hierbei würde es indessen nöthig sein, dafs sich in der Auflösung, neben der Cyanwasserstoffsäure, nicht Chlorwasserstoffsäure befände. Die eben beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure scheint ein besseres Resultat zu geben, als eine andere, obgleich diese häufiger angewandt wird. Nach dieser thut man zu der wäfsrigen Cyanwasserstoffsäure erst eine Auflösung von Kali, worauf man eine Auflösung von Eisen, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthält, und zuletzt noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt; aus der Menge des entstandenen Berliner Blau's wird dann die Menge der Cyanwasserstoffsäure berechnet.

Ist Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande mit andern Gasarten gemengt, die in Wasser fast ganz unlöslich sind, so bedient man sich des Wassers zur Absorbtion des Chlorwasserstoffgases, von welchem es sogleich vollständig absorbirt wird. Vom Kohlensäuregas kann es noch auf die Weise getrennt werden, dafs man zu dem Gasgemenge beider, durch das Quecksilber hindurch, Stücke

von Borax bringt, welche das Chlorwasserstoffgas absorbiren, hingegen auf das Kohlensäuregas nicht einwirken.

Die Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff sind theils gasförmig, theils flüssig, theils fest. Sie können oft mit einander gemengt vorkommen, doch ist die Trennung derselben dann mit Schwierigkeiten verknüpft. Kommen die beiden gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas), und das im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) zusammen gemengt vor, wie dies der Fall ist bei dem Gasgemenge, das zur Erleuchtung gebraucht und durch Destillation der Steinkohlen und des Oeles erhalten wird, so trennt man sie, nach Henry (*Annales de Chimie et de Physique, T. XVIII. pag.* 72.), auf die Weise, dafs man sie mit Chlorgas behandelt. Das Chlorgas verbindet sich im Finstern nur mit dem ölbildenden Gase zu Chloräther; beim Sonnenschein verbindet es sich mit dem Sumpfgase zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kohlensäure. Die Trennung der beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas durch Chlor, kann natürlich nur über Wasser, nicht über Quecksilber geschehen, weil durch dieses das Chlorgas absorbirt wird. Zuerst läfst man in eine graduirte Glasröhre über Wasser Chlorgas steigen, und mifst das Volum desselben; darauf läfst man das zu untersuchende Gasgemenge, das zuvor in einer andern graduirten Glasröhre gemessen worden ist, zu dem Chlorgase steigen. Je mehr ölbildendes Gas in dem Gasgemenge enthalten ist, desto weniger Chlorgas ist nöthig, weil dann nur ein Volum desselben erfordert wird, um mit einem Volum des ölbildenden Gases Chloräther zu bilden. Damit die Wirkung des Chlors im Finstern geschehen kann, ist es am besten, über die Glasröhre ein Futteral von Pappe zu stellen. Geschieht der Versuch bei Kerzenlicht, so ist dies kaum nöthig. Wenn nun das Gemenge eine Viertelstunde gestanden hat, ist aller Chloräther abgeschieden. Es ergiebt

sich dann aus der Raumverminderung das Volum des ölbildenden Gases, da dies die Hälfte vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Man setzt darauf das Gemenge den Sonnenstrahlen, oder blofs dem Tageslichte aus, wobei sich das Sumpfgas durch das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, die sogleich vollständig vom Wasser aufgelöst wird, und in Kohlensäure verwandelt. Es geschieht die Verwandlung durch Einwirkung der Sonnenstrahlen schneller, als durch das blofse Tageslicht. Ist bei diesem Versuche ein Uebermaafs von Chlorgas angewandt worden, so wird nach der Zersetzung das Gas, das aus Kohlensäuregas und Chlorgas besteht, vollständig von einer Auflösung von Kali absorbirt. Dies ist nicht der Fall, wenn zu wenig Chlorgas hinzugesetzt worden ist, wodurch sich nur Kohlenoxydgas bildet, das durch Kaliauflösung nicht absorbirt wird, oder wenn in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge noch andere Gasarten vorhanden waren. Es gehören vier Volum Chlorgas dazu, um ein Volum Kohlenwasserstoff im Minimum von Kohle in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. — Diese Trennungsmethode kann nicht so genaue Resultate geben, wie man bei andern Gasversuchen erhalten kann. Da der Versuch über Wasser angestellt werden mufs, so wird durch dieses Kohlensäuregas und Chlorgas aufgelöst, wefshalb nicht das richtige Volum gemessen werden kann; nimmt man hingegen Wasser, das mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich schon Chloräther, wenn das zu untersuchende und schon gemessene Gasgemenge hindurch geleitet wird. Ferner bildet sich nach Absorbtion des ölbildenden Gases etwas Chloräthergas, durch welches das Volum des im Finstern nicht absorbirten Gases etwas vergröfsert wird.

Entzündet man in einer Röhre, wie sie pag. 543. abgebildet worden ist, ein Volum des Kohlenwasserstoffgases im Minimum von Kohle mit etwas mehr als dem doppelten Volum von Sauerstoffgas, vermittelst eines electri-

schen Funkens, so wird es vollständig in Wasser und Kohlensäuregas verwandelt; das sich bildende Kohlensäuregas hat ein eben so grofses Volum, wie das zur Untersuchung angewandte Kohlenwasserstoffgas. Man bestimmt nach der Zersetzung das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases auf die bekannte Weise vermittelst caustischen Kali's, und trennt es so vom überschüssig hinzugesetzten Sauerstoffgase. — Verbrennt man auf ähnliche Weise ein Volum Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle mit etwas mehr als dem dreifachen Volum Sauerstoffgas, so verwandelt sich dies ebenfalls vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas; das Volum des sich bildenden Kohlensäuregases beträgt dann aber doppelt so viel, als das des angewandten Kohlenwasserstoffgases. — Besteht nun ein Gasgemenge aus beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas, so kann man durch das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases sehr gut das Verhältnifs der beiden gemengten Gasarten finden, wenn man vorher das Volum des Gemenges genau bestimmt hat. Man bringt nach der Zersetzung caustisches Kali in das Gas, und bestimmt aus der Raumverminderung das Volum des entstandenen Kohlensäuregases, das immer mehr betragen mufs, als das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Der Ueberschufs entspricht nun gerade dem Volum des im Gasgemenge enthaltenen ölbildenden Gases, wodurch sich dann das des Sumpfgases ebenfalls ergiebt. Beträgt z. B. das Gasgemenge 50 Volum und das des erhaltenen Kohlensäuregases 80 Volum, so enthält das Gasgemenge 30 Volum vom ölbildenden Gase und 20 Volum vom Sumpfgase.

Es ist indessen gefährlich, diesen Versuch anzustellen, besonders wenn sich in dem Gasgemenge viel ölbildendes Gas befindet. Die Zersetzung desselben geschieht nämlich mit einer so gewaltsamen Verpuffung, dafs die dicksten Röhren leicht dadurch zertrümmert werden können. Es ist daher gut, nicht viel vom Gase mit einem

Male zu verpuffen, und die Glasröhre vor der Verpuffung mit einem Tuche zu umwickeln.

Enthält das Gasgemenge freies Wasserstoffgas, so bekömmt man durch diesen Versuch keine genaue Resultate.

Die Gasgemenge, in welchen beide Arten von Kohlenwasserstoffgas enthalten sind, können aufser diesen beiden Gasen noch freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickstoffgas enthalten. Diese sechs Gasarten werden auf folgende Weise von einander getrennt. Man bestimmt zuerst das Volum des Gemenges über Quecksilber, und läfst durch etwas befeuchtetes caustisches Kali, das man vermittelst eines feinen Eisendrahts durch das Quecksilber in das Gas bringt, das Kohlensäuregas absorbiren. Das Kali wird dann wieder herausgenommen, und durch die Raumverminderung das Volum des Kohlensäuregases bestimmt. Darauf bringt man Kalium in den obern Theil der geneigten Glasröhre, und erhitzt dies. Das Kalium zersetzt dann das Kohlenoxydgas vollständig, wenn es in hinreichender Menge angewandt worden ist, ohne auf die andern Gasarten zu wirken; die Kohle des Kohlenoxydgases setzt sich auf das Kalium ab, während der Sauerstoff desselben sich mit dem Kalium verbindet. Durch die entstandene Raumverminderung bestimmt man das Volum des Kohlenoxydgases. Ein gemessenes Volum des rückständigen Gases behandelt man darauf über Wasser im Finstern mit Chlorgas auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist, wodurch nur das ölbildende Gas absorbirt wird; das rückständige Gas wird dann mit Chlorgas beim Zutritt des Tageslichtes behandelt, wodurch dieses sich mit dem Sumpfgase und Wasserstoffgase verbindet. Man vermeidet hierbei den Zutritt der Sonnenstrahlen, weil durch diese eine Explosion entstehen kann, wenn sich viel freies Wasserstoffgas im Gemenge befindet. Das Sumpfgas hinterläfst Kohlensäuregas; die aus diesem Gase und dem Wasser-

stoffgase durch das Chlor sich bildende Chlorwasserstoffsäure wird durch das Wasser absorbirt. Das rückständige Gas schüttelt man mit Quecksilber, wodurch das freie Chlorgas absorbirt wird. Darauf läfst man auf die bekannte Weise das Kohlensäuregas durch Kali absorbiren, und bestimmt das Volum desselben. Hierdurch erfährt man die Menge des Sumpfgases, da das Volum desselben eben so grofs ist, als das des gebildeten Kohlensäuregases. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas, das nun gemessen wird; das Volum des Wasserstoffgases ergiebt sich durch den Verlust. — Es versteht sich, dafs dieses Verfahren Resultate giebt, die der Wahrheit nur ziemlich sich nähern. Da indessen die Untersuchung solcher Gasgemenge fast immer nur eines technischen Zweckes wegen angestellt wird, so ist das erhaltene Resultat zu diesem Zwecke hinreichend genau.

Ist Kohlenwasserstoffgas nicht mit allen diesen Gasarten, sondern nur mit einigen derselben gemengt, so kann die Analyse auf eine einfachere Weise geschehen. Das Sumpfgas enthält gewöhnlich, aufser Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, noch Kohlensäuregas und atmosphärische Luft, oder vielmehr Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Das Volum des Kohlensäuregases findet man durch Absorbtion vermittelst Kali's; das Volum des Sauerstoffgases findet man in diesem Falle am besten und hinlänglich genau durch Absorbtion vermittelst Phosphor, den man nach Hinwegnahme des Kali's in den obern Theil der Glasröhre bringt. Läfst man dann das Kohlenwasserstoffgas sich beim Tageslicht durch Chlorgas über Wasser zersetzen, so bleibt, nach Hinwegnahme des gebildeten Kohlensäuregases und des überschüssigen Chlorgases vermittelst Kali, das Stickstoffgas übrig.

Um in den vielen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff die Menge beider zu bestimmen, ist es am besten, die Verbindung, sie mag nun fest, flüssig, oder selbst gasförmig sein, durch Verbrennen vermittelst Ku-

pferoxyd in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln. Die Methode, die man dabei befolgen mufs, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, welche alle gasförmig sind, können am besten auf die Weise untersucht werden, dafs man sie über eine gewogene Menge von trocknem Kupferchlorid oder Schwefelkupfer leitet, während dieses sehr schwach erhitzt wird. Der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases bildet dann mit dem Chlor Chlorwasserstoffgas, oder mit dem Schwefel Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, während sich die ganze Menge des Phosphors mit dem Kupfer zu Phosphorkupfer verbindet; das Phosphorkupfer enthält daher mehr oder weniger Phosphor, je nachdem mehr oder weniger davon im Phosphorwasserstoffgase enthalten war. Aus dem Gewicht des erhaltenen Phosphorkupfers, in welchem die Menge des Kupfers bekannt ist, weil zum Versuche eine gewogene Menge von Chlor- oder Schwefelkupfer genommen wurde, berechnet man die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases. Das selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas enthält immer Wasserstoffgas, das nur mit demselben gemengt ist. Das Schwefelkupfer wird indessen gar nicht vom Wasserstoffgase angegriffen, und das Chlorkupfer erst bei einer gröfsern Erhitzung, als zum Versuche erfordert wird, so wie dies auch beim gebildeten Phosphorkupfer der Fall ist.

Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf eine Weise bestimmt, die schon oben, pag. 376., angegeben ist. Will man das Volum desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch mehrere Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht dies auf dieselbe Weise, wie beim Kohlensäuregas, vermittelst eines Stückes befeuchteten Kali's, welches man an einem dünnen Eisendraht durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; es wird dies vollständig dadurch

durch absorbirt. Sind aber in dem Gemenge noch andere Gase, welche ebenfalls vollständig durch das caustische Kali absorbirt werden, wie z. B. Kohlensäuregas, oder einige gasförmige Säuren, so bedient man sich zur Absorbtion des Schwefelwasserstoffgases des stark mit Essigsäure befeuchteten essigsauren Bleioxyds; man kann statt dessen auch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist, anwenden. Hiervon wird das Kohlensäuregas ebenfalls nicht absorbirt. Ist Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas im Gemenge enthalten, so könnte man sich zur Trennung einer sehr kleinen Menge von Wasser bedienen, welche das Chlorwasserstoffgas leicht auflöst, das Schwefelwasserstoffgas aber nur in einer weit geringeren Menge aufnimmt. Da indessen das Schwefelwasserstoffgas auch nicht unlöslich in Wasser ist, so bedient man sich am besten des Borax zur Trennung beider Gasarten, dessen Gebrauch von Cluzel (*Annales de Chimie, LXXXIV. pag.* 110.) vorgeschlagen ist. Dieser absorbirt leicht das Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn auch in Stücken anwendet. Da der Borax nur alle stark sauren Gase absorbirt, so kann man sich desselben auch zur Trennung des schwefelichtsauren Gases vom Kohlensäuregas bedienen; doch ist die Methode, beide Gasarten durch braunes Bleioxyd auf die Weise zu trennen, wie es oben, pag. 464., gezeigt worden ist, dieser vorzuziehen.

Bei allen Versuchen mit Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber mufs berücksichtigt werden, dafs dieses Gas schon in der Kälte durch das Quecksilber langsam zersetzt wird, indem dieses Schwefel aufnimmt, und Wasserstoffgas zurückläfst; das Volum bleibt dabei unverändert.

Wenn sich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit aufgelöst befindet, so ist es am besten, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, dafs man zu der Flüssigkeit die Auflösung von einem metallischen Oxyde setzt, mit welchem der Schwefelwasserstoff ein unlösliches Schwe-

felmetall bildet. Man kann sich hierzu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Kupferchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Bleioxyd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall abgesondert, so thut man wohl, das erhaltene Schwefelsilber oder Schwefelkupfer vollständig durch rauchende Salpetersäure zu oxydiren. Die entstandene Schwefelsäure wird dann durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt; man bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs. Diese Methode ist in jeder Hinsicht der vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalls die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn bei Gegenwart von Chlormetallen könnte durch die salpetersaure Silberoxydauflösung zugleich mit dem Schwefelsilber auch Chlorsilber gefällt werden; man würde dies zwar durch Zusatz von Ammoniak verhindern können, doch könnten hierdurch wieder andere Stoffe gefällt werden. Man kann sich dieser Methode, den Schwefelwasserstoff zu bestimmen, wenn er in kleinen Quantitäten in Flüssigkeiten enthalten ist, z. B. bei der Analyse der schwefelwasserstoffhaltigen Mineralwasser, mit vielem Erfolge bedienen. Man mufs indessen bedenken, dafs auch durch Schwefelmetalle, wie z. B. durch Schwefelkalium und Schwefelnatrium, wenn diese darin enthalten sind, die Metalloxyde in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt werden.

Die gasförmigen Verbindungen des Selens und des Tellurs mit dem Wasserstoff, haben mit dem Schwefelwasserstoffgase so viel Aehnlichkeit, dafs sie auf ähnliche Weise, wie dieses, von anderen Gasarten getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können. — Was die gasförmige Verbindung des Arseniks mit dem Wasserstoff betrifft, so sind bis jetzt noch keine Methoden bekannt, wonach diese quantitativ bestimmt, und von andern Gasarten geschieden werden kann.

Es bleibt nun noch übrig, von der quantitativen Be-

stimmung der festen, flüssigen und auch der gasförmigen wasserstoffhaltigen Substanzen, vermittelst Verbrennung durch chlorsaures Kali oder durch Kupferoxyd, zu reden. Die Substanzen, deren Zusammensetzung auf diese Weise bestimmt wird, bestehen meistentheils aus Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff; oder auch aus Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Dies sind die sogenannten organischen Substanzen. Es ist indessen schon im Vorhergehenden oft bemerkt worden, dafs auch andere Substanzen, vorzüglich solche, die Kohle enthalten, auf diese Weise am besten analysirt werden.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern nur erörtert werden, wie man sie in ihre sogenannten entfernteren Bestandtheile am genauesten zerlegt. Dies geschieht auf die Weise, dafs man die elementaren Stoffe oxydirt; der Wasserstoff wird in Wasser, und die Kohle in Kohlensäure verwandelt; der Stickstoff nur wird dabei nie oxydirt, sondern als Stickstoffgas erhalten. Hat man die Menge des gebildeten Wassers genau gewogen, und das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases und Stickstoffgases gemessen, so kann man daraus leicht die Zusammensetzung der zur Untersuchung angewandten Substanz finden, wenn man, wie dies fast immer am besten geschieht, den Sauerstoffgehalt aus dem Verlust bestimmt.

Gay-Lussac und Thénard, so wie Berzelius, bedienten sich früher des chlorsauren Kali's bei der Verbrennung; es wurde die zu untersuchende Substanz damit zusammen gemengt und geglüht, wobei sich die einzelnen Bestandtheile durch das frei werdende Sauerstoffgas oxydirten. Gay-Lussac und Thénard, welche die ersten genauen Analysen in dieser Art anstellten, bedienten sich hierbei eines sehr sinnreich von ihnen erdachten Instrumentes (*Recherches physico-chimiques, T. II. pag.* 269.). Da man indessen bei dieser Methode das

entstehende Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben aus dem Verluste bestimmen mufs, so läfst sich auf diese Weise der Wasserstoffgehalt der Substanz mit weit minderer Genauigkeit bestimmen, als durch Wägen des gebildeten Wassers. Es haben daher die Erfinder sich später dieses Instrumentes nicht mehr bedient.

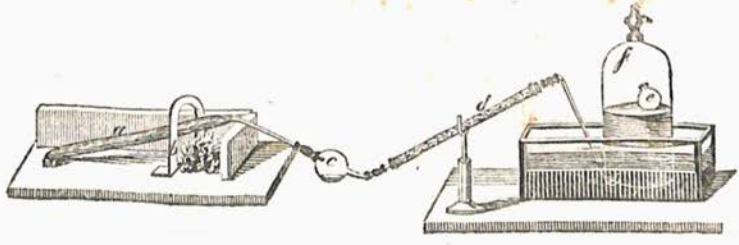
Nach Berzelius (dessen Lehrbuch der Chemie, T. III. pag. 161.) verfährt man bei der Zerlegung vermittelst chlorsauren Kali's auf folgende Weise: Man vermischt die Substanz entweder allein, oder besser an Bleioxyd gebunden, mit chlorsaurem Kali, und legt sie in eine lange Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist. Diese Röhre hat einen halben Zoll innern Durchmesser. Das Zusammenmengen geschieht auf die Weise, dafs die zur Untersuchung bestimmte Substanz sehr genau in einem bis zu + 100° und selbst darüber erhitzten Mörser, mit 5 bis 6 Theilen trocknem chlorsauren Kali, und hierauf mit dem 10- bis 12fachen vom Gewichte des Gemenges an kurz zuvor geschmolzenem Chlornatrium zusammengerieben wird. Diese Mengung mufs mit Achtsamkeit gemacht werden, und der Mörser während des Mengens beständig sehr warm sein, damit das Gemenge keine hygroscopische Feuchtigkeit anziehen kann. Es wird dann in die Röhre gebracht; das Wenige im Mörser haftende wird durch Mengen mit Pulver von Chlornatrium vollständig herausgenommen. Man legt auf den Boden der Röhre zuerst ein Gemenge von Chlornatrium und etwas chlorsaurem Kali. Darüber schüttet man die zusammengeriebene Masse, deren letztes Viertel mit mehr Chlornatrium vermischt wird, um im Anfange die Operation besser leiten zu können, und ganz oben legt man etwas Chlornatrium, das mit wenig chlorsaurem Kali gemengt ist. Dadurch, dafs man sowohl vor die zu verbrennende Masse, als auch hinter dieselbe, chlorsaures Kali legt, wird bezweckt, dafs sowohl die Operation mit Sauerstoff-

gasentwickelung anfängt, und die zu untersuchende Substanz schon in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas liegt, wenn die Hitze anfängt auf sie einzuwirken, als auch, dafs nach beendigter Verbrennung alles Kohlensäuregas und Wassergas aus der Verbrennungsröhre und den übrigen Theilen des Apparats vollständig durch das sich zuletzt entwickelnde Sauerstoffgas ausgetrieben wird. Wenn Alles in die Röhre gebracht worden ist, zieht man diese über einer Lampe aus, und biegt die Spitze in einen stumpfen Winkel.

Das ausgezogene Ende der Röhre wird in ein kleines Gefäfs geführt, welches gleichsam zur Vorlage dient.

Es hat die Gestalt von beistehender Figur *c* und mufs so klein wie möglich sein. Die Verbindung mit der Röhre *a*, in welcher die Verbrennung geschieht, wird durch eine Cautschuckröhre bewirkt. Es sammelt sich in diesem Gefäfs das sich bildende Wasser, und damit Nichts davon durch die entweichenden Gase fortgeführt werden kann, leitet man diese aus der Vorlage durch eine, vermittelst einer Cautschuck-

röhre damit verbundene, Glasröhre *d*, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist. Diese Röhre ist wiederum durch eine Cautschuckröhre mit einer Gasableitungsröhre in Verbindung gestellt, welche die Gase in den Quecksilberapparat leitet. In beistehender Figur sieht man den ganzen Ap-



parat abgebildet. Die Vorlage mit der Röhre mit Chlorcalcium und der sie verbindenden Cautschuckröhre, werden vor dem Versuche gewogen..

Der Druck des Quecksilbers im Apparate auf die sich entwickelnden Gase bewirkt, dafs sich das Glas der Verbrennungsröhre, wenn es durch die Hitze erweicht wird, ausdehnt und bisweilen ein Loch bekömmt. Um dies zu verhindern, wird die Röhre sehr dicht mit dünnem verzinnten Eisenblech umgeben, und mit einem Eisendrahte umwunden. Die auf diese Weise gesicherte Röhre wird in einem länglichen Ofen erhitzt, welcher aus einigen Backsteinen zusammengestellt werden kann. Man fängt mit dem Erhitzen am vordern Ende an, und schützt das hintere Ende durch einen beweglichen Schirm von Eisenblech, durch welchen die Röhre hindurch gehen kann. Dieser Schirm wird in dem Maafse, als die Verbrennung fortgeht, nach hinten gerückt, während die vordern Theile, wo schon die Verbrennung beendet ist, beständig glühend erhalten werden.

Die Menge, die man von der zu untersuchenden Substanz anwendet, darf nicht zu grofs sein, wenn alles dabei sich entwickelnde Gas aufgefangen werden soll; ein drittel, oder höchstens ein halbes Gramm ist die gehörige Menge. Enthält die Substanz nur Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff, so wird blofs die Menge des Wassers und die des Kohlensäuregases bestimmt. Die Menge des Wassers erhält man durch die unmittelbare Wägung; da aber immer in der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre etwas Wasser sitzen bleibt, so wird diese durch einen Feilstrich abgeschnitten, und mit der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium gewogen. Man nimmt sie darauf heraus, trocknet und wägt sie, und zieht das Gewicht derselben von dem der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium ab. Was diese nun mehr wiegen, als vor dem Versuche, besteht in Wasser.

Die Menge des erhaltenen Gases kann entweder dem

Gewichte oder dem Volum nach bestimmt werden. Im erstern Falle sammelt man es unter einer gröfsern Glocke, die alles während des Versuches sich entwickelnde Gas aufnehmen kann. In diese Glocke bringt man dann ein kleines Gefäfs von Glas hinein, welches caustisches Kali enthält, und dessen Oeffnung mit Handschuhleder zugebunden ist. Die Form desselben ist die von beistehender Figur *e*. Man bestimmt das Gewicht dieses Glases, und

befestigt es vermittelst eines unten angeschmolzenen Knopfes an einen feinen geglühten Eisendraht, mit dem man es durch das Quecksilber hindurch in die Glocke *f* schiebt. Wenn nun das Quecksilber zu steigen aufgehört hat, läfst man das Glas noch 12 Stunden darin, und nimmt es dann heraus; es wird darauf vom anhängenden Quecksilber gereinigt und gewogen. Die Gewichtszunahme desselben zeigt die Menge der Kohlensäure an.

Soll hingegen das Gas dem Volum nach bestimmt werden, so bedient man sich zum Auffangen desselben nicht sehr breiter Glasröhren, welche graduirt sind, wozu man sich immer am besten des Cubikcentimeters als Maafseinheit bedient. Man hat mehrere davon in Bereitschaft, um alles Gas darin auffangen zu können. Man senkt sie dann so in das Quecksilber, dafs dies innerhalb und ausserhalb der Glasröhre gleich hoch steht, und läfst die Kohlensäure durch ein Stück befeuchtetes Kali auf die bekannte Weise absorbiren. Hierdurch erfährt man das Volum des Kohlensäuregases, woraus man das der Kohlen berechnet. Da bei dieser Methode mehr Fehler vorfallen können, als bei der erstern, so bediente sich Berzelius immer der erstern, wenn die zur Untersuchung angewandte Substanz keinen Stickstoff enthielt. Befindet sich Stickstoff darin, so mufs überhaupt, wie weiter unten gezeigt werden soll, ein anderer Gang der Untersuchung eingeschlagen werden.

Bei dieser Methode hat man den Vortheil, mit grofser Genauigkeit die Menge des Wasserstoffs bestimmen zu können, weil das Wasser gewogen wird. War indessen die zur Untersuchung angewandte Substanz nicht ganz wasserfrei, so besteht das erhaltene Wasser aus dem, welches die Substanz enthielt, und aus dem, das durch den Wasserstoff gebildet worden ist.

Bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen kann nicht füglich chlorsaures Kali angewandt werden. Der Ueberschufs des Sauerstoffs könnte leicht Salpetersäure bilden, und bei der Anwendung einer geringeren Menge chlorsauren Kali's könnte leicht die Verbrennung nur unvollkommen geschehen. Gay-Lussac hat statt dessen zur Verbrennung Kupferoxyd vorgeschlagen. Der Vorzug des Kupferoxyds vor dem chlorsauren Kali ist jetzt so allgemein anerkannt, dafs man sich jetzt immer desselben zu diesen Analysen, auch bei nicht stickstoffhaltigen Körpern, bedient. Gay-Lussac schrieb im Anfange vor, man solle, im Fall dafs sich etwas Salpetersäure aus stickstoffhaltigen Substanzen hierbei bilden sollte, metallisches Kupfer, entweder als Feilspähne, oder als kleine Spirale von Kupferdraht, vor das Oxyd in die Röhre legen, und das metallische Kupfer während des Versuchs beständig glühend erhalten, wodurch dann die Oxyde des Stickstoffs würden reducirt werden; nach Berzelius ist indessen diese Vorsicht ganz überflüssig.

Man hat oft hierbei den Apparat so eingerichtet, dafs das beim Versuche erzeugte Wasser nicht gewogen werden kann. Der Gehalt an Wasserstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz mufs dann durch Rechnung gefunden werden; in diesem Fall ist es aber nöthig, dafs man die Menge des angewandten Kupferoxyds vor dem Versuche, und auch nach demselben, durch Wägen der Glasröhre genau bestimmt. Der Gewichtsverlust der Röhre nach der Operation besteht dann aus dem Gewichte der zur Untersuchung angewandten Sub-

stanz, und aus dem des Sauerstoffs, welches das Kupferoxyd durch Verbrennung der Substanz verloren hat. Berechnet man das Gewicht des erhaltenen Gases, so ist der Unterschied zwischen diesem und dem Gewichtsverluste der Röhre Wasser. — Nach Berzelius ist es indessen sehr schwer, die Röhre nach dem Glühen mit Genauigkeit zu wägen; denn da zu dem Versuche Glühhitze gehört, so ist es nöthig, die Röhre mit Eisenblech zu umgeben, damit sie nicht ausgeblasen werden kann. Würde man, um das Metallblech zu entbehren, eine schwächere Hitze geben, so würde in sehr vielen Fällen eine unvollständige Verbrennung erfolgen.

Man hat das Erhitzen der Glasröhre durch die Flamme einer Spirituslampe zu bezwecken gesucht; es ist dann eher möglich, die Glasröhre nach dem Versuche genau zu wägen. Da es indessen durchaus erfordert wird, zuletzt die ganze Glasröhre zu glühen, und da die Einrichtung einer Spirituslampe mit einem Dochte von der Länge der Glasröhre Schwierigkeiten hat, so ist das gleichförmige Erhitzen durch Kohlenfeuer vorzuziehen.

Das Kupferoxyd, das zu diesem Versuche gebraucht wird, bereitet man am besten durch Auflösung des Kupfers in reiner Salpetersäure, Abdampfung der Auflösung bis zur Trocknifs und starkes Glühen des Salzes in einem Platintiegel. Wenn man das Salz stark genug geglüht hat, ist das erhaltene Oxyd frei von jeder Spur von Salpetersäure. Es ist weit schwieriger, sich auf andere Weise ein Kupferoxyd von gleicher Reinheit zu verschaffen.

Ein sehr unangenehmer Umstand bei der Anwendung des Kupferoxydes ist, dafs dies leichter als viele andere pulverförmige Körper hygroscopische Feuchtigkeit aufnimmt. Es ist defshalb nöthig, das Kupferoxyd kurz vor dem Versuche zu glühen, es heifs abzuwägen, und darauf schnell mit dem zu untersuchenden Körper in einem heifsen Mörser zu vermischen. Auf diese Weise kann man das Anziehen der Feuchtigkeit beinahe ganz vermei-

den, so dafs es Berzelius geglückt ist, bei Analysen von wasserstofffreien Körpern und bei Anwendung von 30 bis 40 Gramm Kupferoxyd nur 1 Milligramm Feuchtigkeit zu erhalten.

Gay-Lussac und Liebig (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXV. pag.* 290.) schreiben folgende Methode vor, um aus der Mengung der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd alle hygroscopische Feuchtigkeit zu entfernen. Nachdem man die Mengung der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd in eine Glasröhre gelegt hat, verbindet man sie mit einer Röhre, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist, und durch eine biegsame Röhre von Blei mit einer Glocke verbunden ist, welche auf dem Teller einer Luftpumpe steht. Wenn man nun die Luft auspumpt, so nimmt die ausgepumpte Luft die Feuchtigkeit mit, und läfst man die Luft wieder zu, so mufs sie erst durch die Röhre mit Chlorcalcium streichen, wodurch die Röhre des Gemenges mit ganz trockener Luft angefüllt wird. Um aber noch besser das hygroscopische Wasser aus dem Gemenge zu verjagen, wird die Glasröhre, welche das Gemenge enthält, in eine Glasröhre von sehr breitem Durchmesser gesetzt, die man mit Wasser anfüllt, und dies darin zum Kochen bringt. Man hat die grofse Glasröhre mit einem Korke verschlossen, in welchen zwei Löcher gebohrt sind; durch das eine geht die Glasröhre mit dem Gemenge, durch das andere eine gebogene Glasröhre, durch welche der Wasserdampf fortgehen kann. Wenn man nun abwechselnd den Apparat leer pumpt und sich wieder mit Luft anfüllen läfst, so verliert das Gemenge alles hygroscopische Wasser.

Nach Beendigung der Operation des Verbrennens bleibt immer eine kleine Menge Gas in der Verbrennungsröhre und in der Vorlage zurück. Um diesen Fehler so gering wie möglich zu machen, müssen diese Theile sehr klein sein, und die in den Quecksilberapparat füh-

rende Leitungsröhre mufs nur eine gröbere Thermometerröhre sein. Dieser Verlust kann indessen, nach Berzelius, auf folgende Weise gänzlich vermieden werden: Man mengt einige Centigramm geschmolzenen chlorsauren Kali's mit 3 bis 4 mal so vielem Kupferoxyd, und legt dieses Gemenge auf den Boden der Röhre; auf dieses bringt man einen Zoll hoch reines Kupferoxyd, und dann das Gemenge aus der zur Untersuchung angewandten Substanz und dem Kupferoxyd. Ist dieses dann geglüht worden, und hat die Gasentwickelung aufgehört, so wird durch das, durch Glühen des hintersten Theiles sich entwickelnde Sauerstoffgas alles andere Gas aus dem Apparat nach der Glocke im Quecksilberapparat getrieben.

Diese Methode kann vorzüglich bei der Analyse stickstofffreier Substanzen angewandt werden, bei welchen man alles Gas in einer Glocke auffangen kann. Bei der Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen hingegen mufs man das entweichende Gas dann wenigstens in drei verschiedene Glasröhren auffangen. Das Gas in der ersten Glasröhre enthält dann die kleine Menge der atmosphärischen Luft, welche in dem Apparat noch enthalten war; das in der zweiten Röhre aufgefangene Gas ist ganz rein von allen Verunreinigungen; das in der dritten Glasröhre enthält Sauerstoffgas aus dem chlorsauren Kali. Man bestimmt nun genau das Volum des Kohlensäuregases in den drei Glasröhren auf die bekannte Weise vermittelst caustischen Kali's, und genau das Verhältnifs des Kohlensäuregases und des Stickstoffgases in der zweiten Glasröhre; nach diesem gefundenen Verhältnifs berechnet man dann das Stickstoffgas in den übrigen Glasröhren, denn dieses Verhältnifs ist in allen erhaltenen Gasmengen gleich.

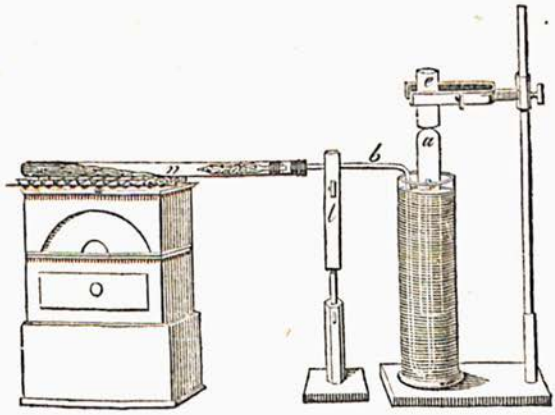
Pelletier und Dumas (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXIV. pag.* 165.) wandten zwei gleiche Mengen von der zu untersuchenden Substanz an, die beide mit der gehörigen Menge von Kupferoxyd in einer Röhre gemengt, aber durch so viel Glaspulver getrennt waren,

dafs während des Glühens der einen Menge, die andere nicht zersetzt werden konnte. Beim Glühen der ersten Menge fingen sie nur das Wasser auf, das Gas hingegen liefsen sie wegstreichen, wodurch die atmosphärische Luft vollständig aus dem Apparate getrieben wurde. Von der zweiten Menge hingegen wurde das Wasser und das Gas aufgefangen. Sie erhielten hierdurch das Gas frei von Verunreinigung, und dabei noch einmal so viel Wasser, als zu dieser Menge Gas gehörte.

Gay-Lussac und Liebig (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXV. pag.* 301.) haben sich einer andern Methode bedient, um bei Analysen stickstoffhaltiger Körper das sich entwickelnde Gas frei von der geringsten Einmengung atmosphärischer Luft zu erhalten, und in demselben das Verhältnifs des erhaltenen Kohlensäuregases zu dem Stickstoffgase mit der gröfsten Genauigkeit bestimmen zu können. Sie fügten an die Glasröhre, mit dem Gemenge aus der zu untersuchenden Substanz und Kupferoxyd, ein kupfernes Rohr, und an dieses eine Glasröhre, welche das sich entwickelnde Gas aufnehmen sollte. Diese war rechtwinklicht gebogen, und der senkrecht heruntergehende Schenkel, der in einem Gefäfs mit Quecksilber endigte, hatte eine Länge von einem Meter. Mit dem kupfernen Rohre war rechtwinklicht ein anderes verbunden, an welchem sich ein Hahn befand, und das vermittelst eines biegsamen Rohres von Blei mit der Luftpumpe in Verbindung stand. Wird nun der Apparat leer gepumpt, so kann das Quecksilber in der langen Glasröhre nur ungefähr bis zu einer Höhe von 0,760 Meter steigen. Man schliefst darauf den Hahn und hebt so die Verbindung mit der Luftpumpe auf. Glüht man darauf das Gemenge, so erhält man das aufgefangene Gas frei von atmosphärischer Luft, und es kann in demselben das Verhältnifs der verschiedenen Gase mit grofser Genauigkeit bestimmt werden. — Es ist besonders bei der Untersuchung cyanhaltiger Substanzen von Wichtigkeit,

dieses Verhältnifs genau zu bestimmen. In dem Gasgemenge, das man dann durch Glühen der Verbindung mit Kupferoxyd erhält, müssen genau zwei Volum Kohlensäuregas auf ein Volum Stickstoffgas enthalten sein.

Der Apparat, dessen sich Gay-Lussac und Liebig zur Analyse der Substanzen vermittelst Kupferoxyd bedienten, hat eine etwas andere Einrichtung, als der von Berzelius, und ist hier zur Seite abgebildet. Die gra-



duirte Glasröhre *a*, welche das Gasgemenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäfse. Die Leitungsröhre *b*, welche das Gas in die graduirte Glasröhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der graduirten Glasröhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich aufserhalb der Glasröhre. Nachdem das gläserne Gefäfs mit Quecksilber angefüllt worden ist, und der aufsteigende Arm des Leitungsrohrs in die graduirte Glasröhre gebracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei die atmosphärische Luft gleichzeitig durch das Leitungsrohr entweicht. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters klemmt, der an einem Holzstock höher und niedriger durch eine Schraube

gestellt werden kann, oder wie in beistehender Figur durch ein zwischen die Backen des Halters geklemmtes Stück Kork *e*. Alsdann fügt man die Röhre *n*, welche das Gemenge der zu untersuchenden Substanz mit dem Kupferoxyd enthält, mit dem Leitungsrohr zusammen, und klemmt letzteres zwischen die Backen des Halters *l*. Das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* bringt man genau in dieselbe Ebene mit dem in dem Glase, und bestimmt genau das Volum der in der Glasröhre befindlichen atmosphärischen Luft; sobald das Gemenge zersetzt wird, drückt das sich entwickelnde Gas das Quecksilber in der graduirten Glasröhre nieder, man mufs dann gleichmäfsig den Arm des Halters in demselben Verhältnifs höher schrauben. Wenn die Zerlegung beendigt ist, nimmt man das Feuer fort, und bringt nach vollständigem Erkalten das Quecksilber innerhalb der Glasröhre *a* mit dem aufserhalb derselben in eine Ebene. Es ist klar, dafs das Gasvolum, welches während der Operation in die graduirte Glasröhre getreten ist, genau aus der ganzen Menge der Gase besteht, die sich durch die Zersetzung erzeugt haben.

Gay-Lussac und Liebig stellen ferner die Röhre mit Chlorcalcium, die zur Ansammlung des Wassers dient, nachdem dieselbe gewogen worden, in die Röhre, in welchem das Gemenge liegt. Die Röhre mit Chlorcalcium pafst genau in diese Röhre, und ist an dem gegen das Gemenge gekehrten Ende in eine Spitze ausgezogen worden. Sie verschliefsen nun die Röhre mit dem Gemenge mit einem Korke, durch welchen die Leitungsröhre luftdicht hindurch geht. Das unbekleidete Rohr wird dann auf einen Rost von Eisendraht gelegt, der von einem Ofen getragen wird, dessen Aschenloch und Thüre geschlossen sind; man bringt es darauf durch rothglühende Kohlen zum Glühen.

Th. von Saussüre bedient sich zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's oder

des Kupferoxydes, des Sauerstoffgases. Da dieses sein Volum nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man aus der Raumverminderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schliefsen. Prout (*Philosophical Transactions* 1827, *part. II. pag.* 355.) bedient sich zu diesen Analysen eines Apparates, in welchem die zu untersuchenden Substanzen mit Kupferoxyd verbrannt werden, und der zugleich ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas enthält, welches nachher über das Kupferoxyd hin und her geleitet wird, so dafs wiederum alles reducirte Kupfer in Oxyd verwandelt wird. Enthält eine Substanz Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, um Wasser zu bilden, so wird das Volum des angewandten Sauerstoffs nicht verändert; ist Sauerstoff im Ueberschufs, so ist das Volum des Sauerstoffgases nach dem Versuch gröfser; ist hingegen Wasserstoff im Ueberschufs, so ist es kleiner. Es scheint dieser Apparat jedoch zu zusammengesetzt zu sein, um so genaue Resultate geben zu können, wie der von Berzelius; die ausführliche Beschreibung desselben kann daher hier übergangen werden.

Soll eine Substanz vermittelst Kupferoxyd analysirt werden, die nur im flüssigen Zustande erhalten werden kann, so ist es am besten, dieselbe in eine gewogene sehr kleine längliche Glaskugel mit sehr feiner Spitze auf die Weise zu bringen, dafs man die Glaskugel erwärmt und dann in die Flüssigkeit taucht, so dafs beim Erkalten der Glaskugel die Flüssigkeit in dieselbe steigt, worauf man sie wiederum wägt. Man legt sie dann mit der Spitze in eine lange Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen worden ist, füllt diese darauf ganz mit Kupferoxyd, und verbindet sie mit einem Apparate zur Auffangung des Wassers und der sich entwickelnden Gasarten. Man bringt nun den Theil des Kupferoxyds zum Rothglühen, welcher der zu untersuchenden Substanz am entferntesten ist, und erwärmt darauf höchst schwach den andern Theil, damit nur ein we-

nig der Substanz mit einem Male sich verflüchtigen, und durch das glühende Kupferoxyd zersetzt werden kann. Nach längerer Zeit wird dann die Hitze so verstärkt, dafs die ganze Röhre glüht. — Es versteht sich, dafs wenn mit einem Male zu viel Dämpfe der zu untersuchenden Substanz durch das glühende Kupferoxyd geleitet werden, ein grofser Theil derselben nicht zersetzt werden kann.

Auch mehrere gasförmige Verbindungen des Wasserstoffs können durch Kupferoxyd quantitativ untersucht werden; namentlich die verschiedenen gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff. Man braucht nur ein unbestimmtes Volum davon sehr langsam durch eine Porcellanröhre zu leiten, welche ein grofses Uebermaafs von Kupferoxyd enthält, und diese zum Glühen zu bringen. Auch ist es nicht nöthig, das entstehende Wasser und Kohlensäuregas sogleich aufzufangen, sondern dann erst, wenn alle atmosphärische Luft aus der Röhre ausgetrieben worden ist. Man bestimmt dann die Menge des erhaltenen Wassers und das Volum des Kohlensäuregases.

Die Untersuchung aller solcher Substanzen, die man gewöhnlich organische zu nennen pflegt, und die aus Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff und bisweilen auch noch aus Stickstoff bestehen, auf die Weise, wie es im Vorhergehenden gezeigt worden ist, hat dann nur Werth, wenn der zur Untersuchung angewandte Körper vollkommen rein, und frei von fremden Stoffen ist. Diese Bedingungen sind aber sehr schwer zu erfüllen, besonders wenn die Substanz nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Ist die Substanz von der Art, dafs sie mit Basen salzartige Verbindungen hervorbringen kann, so mufs die Sättigungscapacität derselben genau bestimmt werden. Dies geschieht, nach Berzelius, am leichtesten und sichersten auf die Weise, dafs man die Verbindung der Substanz mit Bleioxyd untersucht, wobei man sehr Sorge tragen

mufs,

mufs, nicht Mengungen von verschiedenen Sättigungsstufen anzuwenden. Man trocknet die Verbindung so gut wie möglich, legt sie dann auf eine kleine dünne Schale von Glas, die vorher gewogen worden ist, und bestimmt das Gewicht derselben. Man erhitzt die Schale dann über einer Spirituslampe, so dafs sich die Masse an den Rändern entzündet; in den meisten Fällen kann dann die Lampe fortgenommen werden, weil die Verbindung zu brennen fortfährt. Wenn das Verbrennen aufhört, erhitzt man wiederum die Schale durch die Spirituslampe, wobei man jedoch eine zu starke Hitze vermeiden mufs, und wägt sie nach dem Erkalten. Der Rückstand besteht theils aus Bleioxyd, theils aus reducirtem Blei. Man übergiefst die gewogene Masse mit destillirtem Essig, welcher nur das Bleioxyd auflöst, und das Blei zurückläfst; dies wird mit Wasser abgespühlt, was sehr gut geht, ohne dafs dabei ein Verlust an Blei entsteht. Man trocknet darauf das Blei auf der Schale, und wägt es auf derselben, wodurch sich auch die Menge des Bleioxyds ergiebt, das durch den Essig aufgelöst wurde. Man berechnet nun, wie viel Bleioxyd das erhaltene Blei giebt, wenn es sich mit Sauerstoff verbindet, wodurch man die ganze Menge des Bleioxyds findet, welche mit der organischen Substanz verbunden war. Hierdurch kann die Sättigungscapacität derselben leicht berechnet werden. Dieser Versuch, der einige Male wiederholt werden mufs, giebt bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat, als wenn man auf irgend eine andere Weise die Menge des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte.

Hat man nun eine gewogene Menge einer solchen organischen Substanz entweder allein, oder, was eben so gut oder noch besser ist, in ihrer Verbindung mit einer Base, doch nicht mit einem Alkali oder mit einer alkalischen Erde, weil diese Kohlensäure zurückhalten, sondern am besten mit Bleioxyd, vermittelst Kupferoxyd zerlegt, und die Menge des Wasserstoffs und der Kohle, so wie durch

den Gewichtsverlust die Menge des Sauerstoffs bestimmt, so mufs man zuerst sehen, ob dieser Sauerstoffgehalt ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von der durch den frühern Versuch gefundenen Sättigungscapacität ist; wenigstens mufs dieses von einem Vielfachen der Zahl, welche die Sättigungscapacität ausdrückt, nur sehr unbedeutend abweichen. Denn wie bei den Salzen, welche die unorganischen Säuren mit den Basen bilden, der Sauerstoff der erstern von dem der letztern ein Vielfaches einer ganzen Zahl sein mufs, eben so mufs dieses auch bei den Verbindungen organischer Substanzen mit Basen der Fall sein. Wenn dies daher nicht statt findet, so sind entweder Fehler bei der Analyse vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Substanz war nicht rein. — Die Anzahl der Atome von Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz, kann man nun leicht berechnen. Nimmt man an, dafs in derselben so viel mal mehr Atome Sauerstoff enthalten sind, als in der Base, mit welcher sie eine neutrale Verbindung bildet, als der Sauerstoff der organischen Substanz ein Vielfaches ist von dem der Base, so findet sich dann auch leicht die Zahl der Atome des Wasserstoffs und der Kohle, so wie des Stickstoffs, wenn auch dieser zugegen war.

Bei den organischen Substanzen, welche keine salzartige Verbindungen mit Basen bilden, kann man weit schwieriger die Richtigkeit der Analyse beurtheilen. Bei diesen mufs man sich damit begnügen, zu untersuchen, ob das gefundene Verhältnifs der Bestandtheile ganzen Atomenzahlen von Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entspricht, was indessen mit sehr kleinen Abweichungen bei solchen Substanzen, die aus sehr vielen Atomen dieser einfachen Stoffe zusammengesetzt sind, sehr oft der Fall sein kann, wenn auch die Analyse ganz falsch ist.

Zusätze.

Zu pag. 212.

Die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd, vermittelst eines Ueberschusses von caustischem Ammoniak, geschieht nur dann vollständig, wenn die Menge des Zinkoxyds in der Auflösung nicht sehr bedeutend ist. Ist diese hingegen sehr überwiegend, so ist es schwer, das ausgeschiedene Eisenoxyd frei von Zinkoxyd zu erhalten. In diesem Fall mufs man beide Oxyde durch bernsteinsaures Ammoniak trennen, nachdem vorher die Auflösung durch Ammoniak neutralisirt, oder vielmehr ganz wenig übersättigt hat, so dafs eine sehr geringe Menge von Eisenoxyd gefällt worden ist.

Zu pag. 249.

Die Fällung des Kupferoxyds aus einer salpetersauren Auflösung, vermittelst einer Auflösung von caustischem Kali, geschieht nicht vollständig, wenn in der Auflösung noch organische Substanzen aufgelöst sind. Dies ist der Fall, wenn man z. B. durch Schwefelwasserstoffgas gefälltes Schwefelkupfer mit dem Filtrum in ein Glas gethan, und mit Salpetersäure oder Königswasser zu lange und bei zu starker Hitze hat digeriren lassen. Geschieht die Digestion des Schwefelkupfers nur bei sehr geringer Hitze und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so läfst sich aus der Auflösung das Kupferoxyd vollständig in der Wärme durch caustisches Kali fällen

Zu pag. 391.

Will man die Schwefelsäure in aufgelösten neutralen schwefelsauren Salzen durch eine Auflösung von Chlorbaryum fällen, so ist es gut, die Auflösung des Salzes erst durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen.

Zu pag. 392.

Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in wenigem Wasser auf, und kocht, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Man kann nun zuerst das gebildete Chromoxyd durch Ammoniak fällen, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niederschlagen, oder umgekehrt, erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das Chromoxyd; doch mufs dann durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde vorher hinweggeschafft werden. — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleunigen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

Zu pag. 444.

Viele von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen, enthalten Wasser. Man be-

stimmt die Menge desselben in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kieselsäurehaltige Verbindung die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; es mufs daher die weitere Analyse mit einer andern Menge der Substanz angestellt werden. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz, etwa ein bis zwei Gramm, dafs damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so mufs die Verbindung nach der Bestimmung des Wassers mit kohlensaurem Kali aufgeschlossen werden.

Zu pag. 476.

Die Menge des Kohlensäuregases, welche in der atmosphärischen Luft enthalten ist, bestimmte Th. v. Saussure (*Annal. de Chimie et de Physique, T. II. p.* 202.) durch folgendes Verfahren: Er brachte die Luft in einen gläsernen Ballon, der ungefähr 14 Liter enthielt, dessen cubischen Inhalt er bestimmt hatte, und welcher durch eine aufgeschraubte, mit einem Hahn versehene Messingplatte verschlossen werden konnte. In diesen Ballon brachte er eine Flasche mit weiter Mündung, welche Barytwasser enthielt. Aus der Menge der gebildeten kohlensauren Baryterde konnte leicht die Menge der Kohlensäure der im Ballon befindlichen Luft berechnet werden. Der Ballon wurde luftleer gepumpt, dann an den Ort gebracht, wo die atmosphärische Luft untersucht werden sollte, und hier geöffnet.

Verbesserungen.

Pag. 207. Z. 11. statt desselben l. derselben.
- 485. Z. 18. statt nur l. nun.

Register.

Aluminium. Auffindung der Thonerde in einfachen auflöslichen Verbindungen 8. — Verhalten der Thonerde gegen Reagentien 27. — Auffindung der Thonerde in einfachen unlöslichen Verbindungen 83. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 98. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 110. — Quantitative Bestimmung der Thonerde 163. — Trennung derselben von der Talkerde 164. — von der Kalkerde 167. — von der Strontianerde 169. — von der Baryterde 170. — von den Alkalien 170. — von der Beryllerde 172. — von der Yttererde 173. — von den Ceroxyden 175. — von der Zirconerde 176. — vom Manganoxydul 180. — vom Eisenoxyd 195. — vom Zinkoxyd 216. — vom Kobaltoxyd 226. — vom Nickeloxyd 233. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 337. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 404. — von der Kieselsäure 424.

Antimon. Die quantitative Bestimmung des Antimons in seinen Verbindungen geschieht in vielen Fällen, wie die der Oxyde des Antimons. — Die Trennung des Antimons vom Nickel 324. u. 328. — vom Kobalt 324. 326. u. 328. — vom Zink 324. u. 326. — vom Eisen 324. u. 326. — vom Mangan 324. u. 326. — vom Quecksilber 326. — vom Silber 326. 328. u. 329. — vom Kupfer 326. u. 328. — vom Wismuth 326. — vom Blei 326. u. 328. — vom Cadmium 326. — vom Gold 328. — vom Platin 328. — vom Zinn 329. — vom

Arsenik 353. — vom Tellur 361. — vom Selen 369. — vom Schwefel 375. — vom Chlor 512.

Auffindung des Antimonoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 7. — Verhalten des Antimonoxyds gegen Reagentien 66. — Auffindung des Antimonoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 94. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 107. — Quantitative Bestimmung des Antimonoxyds 317. — Trennung desselben von den Alkalien 323. — von den Erden 323. — vom Nickeloxyd 324. — vom Kobaltoxyd 324. u. 326. — vom Zinkoxyd 324. u. 326. — vom Eisenoxyd 324. u. 326. — vom Manganoxydul 324. u. 326. — vom Cadmiumoxyd 326. — vom Bleioxyd 326. — vom Wismuthoxyd 326. — vom Kupferoxyd 326. — vom Silberoxyd 326. — vom Quecksilberoxyd 326. — von der antimonichten Säure und der Antimonsäure 331. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 354. — von der Schwefelsäure 392. — von der Phosphorsäure 400.

Die quantitative Bestimmung der antimonichten Säure und der Antimonsäure 317. — Die Trennung derselben von andern Substanzen ist wie die des Antimonoxyds.

Arsenik. Die quantitative Bestimmung des Arseniks ist meistentheils wie die der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Die Trennung desselben vom Nickel 347. — vom Kobalt 347. u. 349. — vom Zink 347. u. 349. — vom Eisen 347. u. 349. — vom Mangan 347. u. 349. — vom Cadmium 348. — vom Blei 348. — vom Antimon 353. — vom Tellur 361. — vom Selen 369. — vom Schwefel 375. — vom Chlor 507.

Verhalten der arsenichten Säure gegen Reagentien 129. — Quantitative Bestimmung der arsenichten Säure 343. — Trennung derselben von den Alkalien 347. u. 349. — von den Erden 347. u. 349. — vom Manganoxydul 347. u. 349. — vom Eisenoxyd 347. u. 349. — vom Zinkoxyd 347. u. 349. — vom Kobaltoxyd 347. u. 349. — vom Nickeloxyd 347. — von den Uranoxyden 347. — von der Titansäure 347. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 347. — vom Cadmiumoxyd 348. — vom Bleioxyd 348. — vom Wismuthoxyd 348. — vom Kupferoxyd 348. — vom Silberoxyd 348. — vom Quecksilberoxyd 348. — vom Zinnoxyd 352. — von den Oxyden des Antimons 353. — von der Arseniksäure 357. — vom Telluroxyd 361. — von der Selensäure 369. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 399.

Auffindung der Arseniksäure in einfachen löslichen Verbindungen 11. — Verhalten der Arseniksäure gegen Reagentien 73. — Auffindung der Arseniksäure in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. —

Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 104. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 107. — Quantitative Bestimmung der Arseniksäure 343. — Die Trennung der Arseniksäure von andern Substanzen ist meistentheils wie die der arsenichten Säure von denselben. — Die Trennung der Arseniksäure von der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem Bleioxyde 351. — von der arsenichten Säure 357.

Baryum. Auffindung der Baryterde in einfachen auflöslichen Verbindungen 9. — Verhalten der Baryterde gegen Reagentien 18. — Auffindung der Baryterde in einfachen unlöslichen Verbindungen 83. 84. u. 91. — Auffindung derselben in zusammengesetzten auflöslichen Verbindungen 100. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 109. u. 118. — Quantitative Bestimmung der Baryterde 143. — Trennung derselben von den Alkalien 144. — von der Strontianerde 145. — von der Kalkerde 151. — von der Talkerde 161. — von der Thonerde 170. — von der Beryllerde 173. — von der Yttererde 174. — von den Ceroxyden 175. — von der Zirconerde 176. — vom Manganoxydul 186. — vom Eisenoxyd 197. — vom Zinkoxyd 218. — vom Kobaltoxyd 227. — vom Nickeloxyd 234. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 337. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. 349. u. 351. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 392. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 407. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Oxalsäure 475. — von der Kohlensäure 480. — von der Borsäure 484. — von der Salpetersäure 533.

Beryllium. Quantitative Bestimmung der Beryllerde 171. — Trennung derselben von der Thonerde 172. — von der Talkerde 173. — von der Kalkerde 173. — von der Strontianerde 173. — von der Baryterde 173. — von den Alkalien 173. — von der Yttererde 173. — von den Ceroxyden 175. — von der Zirconerde 176. — vom Manganoxydul 180. — vom Eisenoxyd 195. — vom Zinkoxyd 216. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347 u. 349. — vom Telluroxyd 259. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391.

Blei. Die quantitative Bestimmung des Blei's in seinen Verbindungen ist meistentheils wie die des Bleioxyds. — Die Trennung desselben vom Silber 256. — vom Quecksilber 262. — vom Gold 301. — vom Zinn 306. — vom Antimon 323. u. 327. — vom Arsenik 348. — vom Tellur 360. — vom Selen 364. u. 368. — vom Schwefel 373. u. 381. — vom Chlor 515.

Auffindung des Bleioxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 6. — Verhalten des Bleioxyds gegen Reagentien 45. — Auffindung des Bleioxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 96. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Bleioxyds 237. — Trennung desselben vom Nickeloxyd 241. — vom Kobaltoxyd 241. — vom Zinkoxyd 241. — vom Eisenoxyd 241. — vom Manganoxydul 241. — von den Erden 241. — von den Alkalien 241. — vom Cadmiumoxyd 241. — vom Wismuthoxyd 243. — von den Uranoxyden 246. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Bleioxyd 268. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 311. — von den Oxyden des Antimons 326. — von der Wolframsäure 332. — von der Molybdänsäure 334. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 341. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 348. — vom Telluroxyd 360. — von der selenichten Säure 364. — von der Selensäure 366. — von der Schwefelsäure 392. — von der Phosphorsäure 399. u. 402. — von der Kieselsäure 423. u. 446. — von der Oxalsäure 475. — von der Kohlensäure 476. — von der Borsäure 484. — von der Salpetersäure 531.

Bor. Trennung des Bors vom Fluor 491.

Auffindung der Borsäure in einfachen löslichen Verbindungen 11. — Verhalten der Borsäure gegen Reagentien 75. — Auffindung der Borsäure in einfachen unlöslichen Verbindungen 85. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 104. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 112. — Quantitative Bestimmung der Borsäure 483. — Trennung derselben von mehreren Metalloxyden 484. — von der Baryterde 484. — von der Strontianerde 484. — von der Kalkerde 484. — vom Bleioxyd 484. — von allen übrigen feuerbeständigen Basen 484. — von der Kieselsäure 486.

Brom. Verhalten der Brommetalle gegen Reagentien 123. — Quantitative Bestimmung des Broms in seinen Verbindungen 524. — Trennung des Broms vom Chlor 526. — vom Jod 527. — vom Wasserstoff 569.

Cadmium. Die quantitative Bestimmung des Cadmiums

in seinen Verbindungen ist wie die des Cadmiumoxyds. — Die Trennung desselben vom Schwefel 371.

Auffindung des Cadmiumoxydes in einfachen auflöslichen Verbindungen 7. — Verhalten des Cadmiumoxydes gegen Reagentien 43. — Auffindung des Cadmiumoxydes in einfachen natürlichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 97. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Cadmiumoxyds 235. — Trennung desselben vom Nickeloxyd 235. — vom Kobaltoxyd 235. — vom Zinkoxyd 235. — vom Eisenoxyd 235. — vom Manganoxydul 235. — von den Erden 236. — von den Alkalien 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 246. — vom Kupferoxyd 253. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 269. — von den Zinnoxyden 307. — von den Oxyden des Antimons 326. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 341. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 348. — von der selenichten Säure 364. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 399. u. 402.

Calcium. Auffindung der Kalkerde in einfachen auflöslichen Verbindungen 9. — Verhalten der Kalkerde gegen Reagentien 22. — Auffindung der Kalkerde in einfachen unlöslichen Verbindungen 83. 84. u. 91. — Auffindung derselben in zusammengesetzten auflöslichen Verbindungen 100. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 109. u. 118. — Quantitative Bestimmung der Kalkerde 147. — Trennung derselben von der Strontianerde 149. — von der Baryterde 151. — von den Alkalien 154. — von der Talkerde 159. — von der Thonerde 167. — von der Beryllerde 173. — von der Yttererde 174. — von den Ceroxyden 175. — von der Zirconerden 176. — vom Manganoxydul 183. — vom Eisenoxyd 197. — vom Zinkoxyd 217. — vom Kobaltoxyd 226. — vom Nickeloxyd 234. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der Wolframsäure 332. — von der Molybdänsäure 335. — von der Chromsäure und dem Chromoxyde 337. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. 349. u. 351. — vom Telluroxyde 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 392. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 407. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Kieselsäure 423. u. 441. — von der Oxalsäure 475. — von der

Kohlensäure 480. — von der Borsäure 485. — von der chlorichten Säure 522.

Cerium. Quantitative Bestimmung der Ceroxyde 174. — Trennung derselben von der Yttererde 174. — von der Beryllerde 175. — von der Thonerde 175. — von der Talkerde. 175. — von der Kalkerde 175. — von der Strontianerde 175. — von der Baryterde 175. — von den Alkalien 175. — von der Zirconerde 176. — vom Manganoxydul 180. — vom Eisenoxyd 195. — vom Zinkoxyd 216. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von der Schwefelsäure 391.

Chlor. Auffindung des Chlors in einfachen löslichen Verbindungen 12. — Verhalten der Chlormetalle gegen Reagentien 77. — Auffindung des Chlors in einfachen unlöslichen Verbindungen 86. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 106 — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 112. — Quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen 506. — Trennung des Chlors vom Phosphor 507. u. 510. — vom Schwefel 507. u. 512. — vom Selen 507. u. 512. — vom Arsenik 507. — vom Chrom 507. — vom Titan 510. — vom Zinn 510. — vom Antimon 512. — vom Silber 514. — vom Quecksilber 516. — von andern Metallen 516. — vom Mangan 517. — vom Eisen 517. — vom Zink 517. — vom Kobalt 517. — von Kohle 518. — von kohlensauren Verbindungen 519. — von Fluorverbindungen 519. — von arseniksauren Verbindungen 519. — von phosphorsauren Verbindungen 519. — von kohlensauren Verbindungen 519. — von chlorsauren Verbindungen 524. — vom Brom 526. — vom Jod 527. — vom Stickstoff 536. — vom Wasserstoff 569.

Quantitative Bestimmung des Chlorgases 520. — Trennung desselben von andern Gasarten 574.

Quantitative Bestimmung der chlorichten Säure und der chlorichtsauren Verbindungen 521.

Verhalten der Chlorsäure gegen Reagentien 126. — Quantitative Bestimmung der Chlorsäure und der chlorsauren Salze 521. — Trennung der chlorsauren Verbindungen von Chlorverbindungen 524.

Chrom. Quantitative Bestimmung des Chromoxyds 335. — Trennung desselben von den Alkalien 337. — von den alkalischen Erden 337. — von der Talkerde 337. — von der Thonerde 337. — vom Manganoxydul 338. — vom Zinkoxyd 338. — vom Kobaltoxyd 338. — vom Nickeloxyd 338. — vom Eisenoxyd 338. — vom Eisenoxydul 338. — vom Bleioxyd 341. — vom Kupferoxyd 341. — vom Silberoxyd 342. — von der Chromsäure 342. — von der arsenich-

ten Säure und der Arseniksäure 347. — von der Schwefelsäure 391. u. 596. — von der Phosphorsäure 402. — von der Kieselsäure 450.

Verhalten der Chromsäure gegen Reagentien 127. — Quantitative Bestimmung der Chromsäure 336. — Trennung derselben vom Chromoxyd 342. — Die Trennung von andern Substanzen ist wie die des Chromoxyds von denselben.

Eisen. Quantitative Bestimmung des Eisens 187. — Trennung desselben vom Zinn 306. — vom Antimon 323. u. 326. — vom Arsenik 348. — vom Tellur 359. — vom Selen 363. — vom Schwefel 371. u. 385. — vom Phosphor 404. — von Kohle 416. — vom Chrom 471. — Die Trennung desselben von den übrigen Substanzen ist dieselbe wie die des Eisenoxyds von andern Substanzen.

Auffindung des Eisenoxyduls in einfachen auflöslichen Verbindungen 8. — Verhalten des Eisenoxyduls gegen Reagentien 39. — Auffindung des Eisenoxyduls in einfachen unlöslichen Verbindungen 82. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 98. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 109. — Quantitative Bestimmung des Eisenoxyduls 187. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist die, wie die Trennung des Eisenoxyds von andern Substanzen, ausgenommen die vom Eisenoxyd 199. — von der Kohlensäure 477.

Auffindung des Eisenoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 7. — Verhalten des Eisenoxyds gegen Reagentien 42. — Auffindung des Eisenoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 93. u. 98. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 110. — Quantitative Bestimmung des Eisenoxyds 187. — Trennung desselben vom Manganoxydul 190. — von der Zirconerde 194. — von den Ceroxyden 195. — von der Yttererde 195. — von der Beryllerde 195. — von der Thonerde 195. — von der Talkerde 196. — von der Kalkerde 197. — von der Strontianerde 197. — von der Baryterde 197. — von den Alkalien 197. — vom Eisenoxydul 199. — vom Zinkoxyd 212. u. 595. — vom Kobaltoxyd 223. — vom Nickeloxyd 233. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 251. u. 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — vom Rhodiumoxyd 274. — vom Platinoxyd 297. — vom Goldoxyd 303. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 313. — von den Oxyden des Antimons 324. u. 326. — von der Wolframsäure 332. — von der Molybdänsäure 334. — von der Chromsäure und dem Chromoxyde 338. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwe-

felsäure 391. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Kieselsäure 423. u. 454. — von der Tantalsäure 457. — von der Oxalsäure 474. — von der Borsäure 485. — von der Salpetersäure 532.

Fluor. Auffindung des Fluors in einfachen löslichen Verbindungen 11. — Verhalten der Fluormetalle gegen Reagentien 78. — Auffindung des Fluors in einfachen unlöslichen Verbindungen 85. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 104. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 112. — Quantitative Bestimmung des Fluors in Fluorverbindungen 488. — Bestimmung des Wassers in Fluorverbindungen 489. — Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure 490. — Trennung des Fluors vom Bor 491. — vom Kiesel 492. — Trennung der Fluormetalle von Fluorkiesel 494. — Trennung der Fluormetalle von kieselsäurehaltigen Verbindungen 497. — von phosphorsauren Salzen 502. — von schwefelsauren Salzen 505. — von Chlorverbindungen 519.

Gold. Auffindung des Goldes in einfachen löslichen Verbindungen 6. — Verhalten der Goldauflösung gegen Reagentien 60. — Auffindung des Goldes in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 94. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 107. — Quantitative Bestimmung des Goldes 299. — Trennung desselben vom Silber 301. — von unedlen Metallen 301. — vom Platin 303. — vom Zinn 306. — vom Antimon 328. — vom Arsenik 352. — vom Tellur 361. — vom Selen 367. — vom Schwefel 374.

Jod. Verhalten der Jodmetalle gegen Reagentien 120. — Quantitative Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen 526. — Trennung des Jods vom Brom 527. — vom Chlor 527. — vom Wasserstoff 570.

Iridium. Quantitative Bestimmung des Iridiums 277. — Trennung desselben von vielen andern Metallen 278. — vom Osmium 280. — vom Platin so wie vom Rhodium und Palladium 294. u. 297.

Kalium. Auffindung des Kali's in einfachen auflöslichen Verbindungen 10. — Verhalten des Kali's gegen Reagentien 12. — Auffindung des Kali's in zusammengesetzten auflöslichen Verbindungen 102. — Quantitative Bestimmung des Kali's 136. — Trennung des Kali's vom Natron 139. — vom Lithion 142. — vom Natron und

Lithion 143. — von der Baryterde 144. — von der Strontianerde 146. — von der Kalkerde 154. — von der Talkerde 161. — von der Thonerde 170. — von der Beryllerde 173. — von der Ytererde 174. — von den Ceroxyden 175. — von derZ irconerde 176. — vom Manganoxydul 187. — vom Eisenoxyd 197. — vom Zinkoxyd 218. — vom Kobaltoxyd 228. — vom Nickeloxyd 235. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd. 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — vom Rhodiumoxyd 274. — vom Palladiumoxyd 277. — vom Platinoxyd 286. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der Wolframsäure 332. — von der Molybdänsäure 335. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 337. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 392. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 407. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 416. — von der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säure zerlegt werden 423. — in Verbindungen, die durch Säuren nicht zerlegt werden 431. — von der Oxalsäure 474. — von der Kohlensäure 480. — von der Borsäure 484. — von der chlorichten Säure 521. — von der Salpetersäure 533.

Kiesel. Trennung des Kiesels vom Eisen 467. — vom Fluor 492.

Verhalten der Kieselsäure gegen Reagentien 130. — Quantitative Bestimmung der Kieselsäure 419. — Gang der Analyse der kieselsäurehaltigen Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden 419. u. 596. — Trennung der Kieselsäure vom Bleioxyd 423. — vom Silberoxyd 423. — von der Thonerde 423. — vom Eisenoxyd 423. — von der Kalkerde 423. — von der Talkerde 423. — vom Manganoxydul 423. — von den Alkalien 424. — Gang der Analyse der kieselsäurehaltigen Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden 424. — Trennung der Alkalien in solchen Verbindungen von der Kieselsäure 432. — Verzeichnifs der in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden 444. — die durch Säuren nicht zersetzt werden 444. — Trennung der Kieselsäure von der Phosphorsäure 447. — von der Schwefelsäure 449. — vom Schwefel 450. — vom Chromoxyd 450. — von der Titansäure 451. — vom Zinnoxyd 453. — vom Kupferoxyd 454. — vom Eisenoxyd und Eisenoxydul 454. — von der Tantalsäure 459. — von der Kohle 462. — von der Borsäure 486. — von Fluorverbindungen 497. — von Chlorverbindungen 519.

Kobalt. Die quantitative Bestimmung des Kobalts in seinen Verbindungen ist wie die des Kobaltoxyds. — Die Trennung desselben vom Schwefel 371.

Auffindung des Kobaltoxydes in einfachen auflöslichen Verbindungen 8. — Verhalten des Kobaltoxydes gegen Reagentien 35. — Auffindung des Kobaltoxydes in einfachen unlöslichen Verbindungen 82. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 99. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 110. — Quantitative Bestimmung des Kobaltoxydes 218. — Trennung desselben vom Zinkoxyd 222. — vom Eisenoxyd 223. — vom Manganoxydul 224. — von der Thonerde 226. — von der Talkerde 226. — von der Kalkerde 226. — von der Strontianerde 227. — von der Baryterde 227. — von den Alkalien 229. — vom Nickeloxyd 230. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 246. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 312. — von den Oxyden des Antimons 324. u. 326. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 338. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 401. — von der Salpetersäure 532.

Kohle. Quantitative Bestimmung der Kohle 460. — Trennung derselben von kieselsäurehaltigen Substanzen 462. — vom Schwefel 463. — vom Schwefel und Salpeter, Analyse des Schiefspulvers 465. — vom Eisen 466. — vom Chlor 518. — vom Stickstoff, Gang der Analyse der Cyanverbindungen 536. — vom Wasserstoff 571. — Trennung der gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff von einander 571. — von andern Gasarten 574. — Analyse aller Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff 575. — Analyse kohlenhaltiger Substanzen vermittelst des chlorsauren Kali's 579. — vermittelst des Kupferoxyds 584.

Quantitative Bestimmung des Kohlenoxydgases 472. — Trennung desselben vom Kohlenwasserstoffgas 574.

Quantitative Bestimmung der Oxalsäure 474. — der oxalsauren auflöslichen Salze 474. — der oxalsauren unauflöslichen Salze 475.

Auffindung der Kohlensäure in einfachen löslichen Verbindungen 10. — Verhalten der Kohlensäure gegen Reagentien 76. — Auffindung der Kohlensäure in einfachen unlöslichen Verbindungen 85. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 103. u. 104. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen

chen Verbindungen 111. — Quantitative Bestimmung der Kohlensäure im gasförmigen Zustande 475. — Quantitative Bestimmung derselben in festen Substanzen 476. — Trennung derselben vom Bleioxyd 476. — vom Cadmiumoxyd 476. — vom Eisenoxydul 477. — vom Manganoxydul 477. — vom Kobaltoxyd 477. — vom Wasser 478. — von den Alkalien 480. — von der Baryterde 480. — von der Strontianerde 480. — von der Kalkerde 480. — von Chlorverbindungen 519. — von dem Kohlenwasserstoffgas 574. — von der atmosphärischen Luft 597.

Kupfer. Die quantitative Bestimmung des Kupfers in seinen Verbindungen ist meistentheils wie die des Kupferoxyds. — Die Trennung desselben vom Silber 256. — vom Quecksilber 262. — vom Gold 301. — vom Zinn 306. — vom Antimon 323. u. 327. — vom Arsenik 348. — vom Tellur 360. — vom Selen 364. u. 366. — vom Schwefel 371. — vom Phosphor 404.

Auffindung des Kupferoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 5. — Verhalten des Kupferoxyds gegen Reagentien 49. — Auffindung des Kupferoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 96. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Kupferoxyds 248. u. 595. — Trennung desselben von den Uranoxyden 252. — vom Nickeloxyd 252. — vom Kobaltoxyd 252. — vom Zinkoxyd 252. — vom Eisenoxyd 252. — vom Manganoxydul 252. — von den Erden 252. — von den Alkalien 252. — vom Wismuthoxyd 252. — vom Bleioxyd 252. — vom Cadmiumoxyd 253. — vom Silberoxyd 253. — vom Quecksilberoxyd 265. — vom Rhodiumoxyd 273. — vom Palladiumoxyd 276. — vom Platinoxyd 296. — vom Goldoxyd 301. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 311. — von den Oxyden des Antimons 325. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 341. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 348. — vom Telluroxyd 360. — von der selenichten Säure und der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 399. u. 402. — von der Kieselsäure 454. — von der Kohlensäure 476. — von der Borsäure 484. — von der Salpetersäure 531.

Lithium. Quantitative Bestimmung des Lithions 140. — Trennung desselben vom Kali und Natron 142. — Die Trennung des Lithions von den andern Substanzen ist dieselbe wie die des Kali's von denselben. Man sehe daher Kalium.

Magnesium. Auffindung der Talkerde in einfachen auflöslichen Verbindungen 9. — Verhalten der Talkerde gegen Reagentien 23. — Auffindung der Talkerde in einfachen unlöslichen Verbindun-

gen 83. u. 84. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 101. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 110. — Quantitative Bestimmung der Talkerde 155. — Trennung derselben von der Kalkerde 159. — von der Strontianerde 161. — von der Baryterde 161. — von den Alkalien 161. — von der Thonerde 164. — von der Beryllerde 173. — von der Yttererde 174. — von den Ceroxyden 175. — von der Zirconerde 176. — vom Manganoxydul 181. — vom Eisenoxyd 196. — vom Zinkoxyd 217. — vom Kobaltoxyd 226. — vom Nickeloxyd 234. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 337. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 406. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Kieselsäure 424. — von der Oxalsäure 475. — von der Kohlensäure 476. — von der Borsäure 485. — von der Salpetersäure 533.

Mangan. Auffindung des Manganoxyduls in einfachen auflöslichen Verbindungen 8. — Verhalten des Manganoxyduls gegen Reagentien 29. — Auffindung des Manganoxyduls in einfachen unlöslichen Verbindungen 82. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 99. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 109. — Quantitative Bestimmung des Manganoxyduls 177. — Trennung desselben von der Zirconerde 180. von den Ceroxyden 180. — von der Yttererde 180. — von der Beryllerde 180. — von der Thonerde 180. — von der Talkerde 181. — von der Kalkerde 183. — von der Strontianerde 186. — von der Baryterde 186. — von den Alkalien 187. — vom Eisenoxyd 190. — vom Zinkoxyd 212. — vom Kobaltoxyd 224. — vom Nickeloxyd 233. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — vom Platinoxyd 287. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 312. — von den Oxyden des Antimons 324. u. 326. — von der Wolframsäure 332. — von der Molybdänsäure 334. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 338. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Kieselsäure

423. — von der Oxalsäure 475. — von der Kohlensäure 477. — von der Borsäure 484. — von der Salpetersäure 532.

Quantitative Bestimmung des Manganoxyds, des Manganoxyd-Oxyduls und des Mangansuperoxyds 179.

Molybdän. Quantitative Bestimmung der Molybdänsäure 333. — Trennung derselben von den meisten Oxyden 334. — von den Erden und Alkalien 335.

Natrium. Auffindung des Natrons in einfachen auflöslichen Verbindungen 10. — Verhalten des Natrons gegen Reagentien. 15. — Unterscheidung des Natrons vom Kali 15. u. 102. — Auffindung des Natrons in zusammengesetzten auflöslichen Verbindungen 102. — Quantitative Bestimmung des Natrons 139. — Die Trennung des Natrons von andern Substanzen ist dieselbe, wie die des Kali's von denselben. Man sehe daher Kalium.

Nickel. Die quantitative Bestimmung des Nickels in seinen Verbindungen ist wie die des Nickeloxydes. — Die Trennung desselben vom Schwefel 371.

Auffindung des Nickeloxydes in einfachen auflöslichen Verbindungen 8. — Verhalten des Nickeloxydes gegen Reagentien 37. — Auffindung des Nickeloxydes in einfachen unlöslichen Verbindungen 82. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 98. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 110. — Quantitative Bestimmung des Nickeloxydes 228. — Trennung desselben vom Kobaltoxyd 230. — vom Zinkoxyd 232. — vom Eisenoxyd 233. — vom Manganoxydul 233. — von der Thonerde 233. — von der Talkerde 234. — von der Kalkerde 234. — von der Strontianerde 234. — von der Baryterde 234. — von den Alkalien 235. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 246. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von den Oxyden des Antimons 324. — von der Chromsäure und dem Chromoxyde 338. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. — vom Telluroxyde 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 402.

Osmium. Quantitative Bestimmung des Osmiums 278. — Trennung desselben von andern Metallen 280. — vom Iridium 280. — vom Platin, so wie vom Rhodium und Palladium 290.

Palladium. Quantitative Bestimmung des Palladiums 275. — Trennung desselben von den meisten andern Metallen 276. — vom Kupfer 276. — von alkalischen Metallen 277. — vom Platin, so wie vom Rhodium, Iridium und Osmium 296.

Phosphor. Quantitative Bestimmung der Phosphormetalle 404. — Trennung des Phosphors von der Kohle 463. — vom Eisen 470. — vom Chlor 510. — vom Wasserstoff 576.

Quantitative Bestimmung der unterphosphorichten Säure 397. — der unterphosphorichtsauren Salze 415. — Trennung der unterphosphorichten Säure von der Phosphorsäure 417.

Quantitative Bestimmung der phosphorichten Säure 397. — der phosphorichtsauren Salze 415. — Trennung der phosphorichten Säure von der Phosphorsäure 417.

Auffindung der Phosphorsäure in einfachen löslichen Verbindungen 11. — Verhalten der Phosphorsäure gegen Reagentien 71. — Auffindung der Phosphorsäure in einfachen unlöslichen Verbindungen 86. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 104. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 113. — Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure 397. — Trennung derselben von der Schwefelsäure 398. u. 414. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 399. — vom Cadmiumoxyd 399. — vom Bleioxyd 399. u. 400. — vom Wismuthoxyd 399. — vom Kupferoxyd 399. — vom Silberoxyd 399. u. 400. vom Quecksilberoxyd 400. — von den Zinnoxyden 400. — von den Oxyden des Antimons 400. — vom Kobaltoxyd 401. — vom Zinkoxyd 401. — vom Eisenoxyd 401. — vom Manganoxyd 401. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 402. — von den Uranoxyden 402. — vom Nickeloxyd 402. — von der Yttererde 404. — von der Thonerde 404. — von der Talkerde 406. — von der Kalkerde 407. — von der Strontianerde 407. — von der Baryterde 407. — vom Kali 407. — vom Natron 407. — vom Lithion 408. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Kieselsäure 447. — von Fluorverbindungen 502. — von Chlorverbindungen 519.

Platin. Quantitative Bestimmung des Platins 285. — Trennung desselben vom Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Quecksilber u. s. w. 287. — Trennung desselben vom Osmium, Iridium, Palladium und Rhodium 288. — vom Gold 303. — vom Zinn 306. — vom Antimon 328. — vom Arsenik 352. — vom Schwefel 374.

Quecksilber. Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers in seinen Verbindungen ist meistentheils wie die des Quecksilberoxyds. — Die Trennung desselben von den nicht flüchtigen Metallen 262. — vom Arsenik 348. — vom Selen 364. — vom Schwefel 374. — vom Chlor 516.

Auffindung des Quecksilberoxyduls in einfachen auflöslichen Verbindungen 6. — Verhalten des Quecksilberoxyduls gegen Reagentien

56. — Auffindung des Quecksilberoxyduls in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 96. — in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Quecksilberoxyduls 258. u. 263. — Trennung desselben vom Silberoxyd 265. — vom Quecksilberoxyd 270. — Die Trennung des Quecksilberoxyduls von den übrigen Oxyden geschieht wie die des Quecksilberoxyds von denselben.

Auffindung des Quecksilberoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 6. — Verhalten des Quecksilberoxyds gegen Reagentien 58. — Auffindung des Quecksilberoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 96. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Quecksilberoxyds 258. u 263. — Trennung desselben von den Uranoxyden 263. — vom Nickeloxyd 263. — vom Kobaltoxyd 263. — vom Zinkoxyd 263. — vom Eisenoxyd 263. — vom Manganoxydul 263. — von den Erden 263. — von den Alkalien 263. — vom Silberoxyd 265. — vom Kupferoxyd 265. — vom Bleioxyd 268. — vom Wismuthoxyd 269. — vom Cadmiumoxyd 269. — vom Quecksilberoxydul 270. — von den Zinnoxyden 307. — von den Oxyden des Antimons 326. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 336. u. 341. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 348. — von der selenichten Säure 366. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 400. u. 402. — von der Salpetersäure 531.

Rhodium. Quantitative Bestimmung des Rhodiums 271. — Trennung desselben von vielen andern Metallen 272. — vom Kupfer 273. — vom Eisen 274. — von alkalischen Metallen 275. — vom Platin, so wie vom Palladium, Iridium und Osmium 293. u. 297.

Schwefel. Auffindung des Schwefels in einfachen auflöslichen Verbindungen 10. — Verhalten der Schwefelmetalle gegen Reagentien 79. — Auffindung des Schwefels in einfachen unlöslichen Verbindungen 85. u. 86. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 103. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 111. u. 112. — Quantitative Bestimmung des Schwefels 369. — Trennung des Schwefels vom Mangan 371. u. 381. — vom Eisen 371. u. 385. — vom Zink 371. u. 386. — vom Kobalt 371. und 381. — vom Nickel 371. u. 381. — vom Cadmium 371. — vom Kupfer 371. u. 383. — vom Blei 373. u. 383. — vom Wismuth 373. — vom Silber 374. u. 383. — vom Quecksilber 374. — vom Gold 374. — vom Platin 374. — vom Zinn 374. — vom Titan 374. — vom Antimon 375. 388. u. 390. — vom Arsenik 375. u. 388. — vom Selen 375. — vom Tellur 375. —

von den Metallen der Alkalien und Erden 375. — von kieselsäurehaltigen Substanzen 450. — von der Kohle 463. 464. u. 465. — von der Kohle und dem Eisen 369. — vom Chlor 512. — vom Wasserstoff 576.

Quantitative Bestimmung der unterschwefflichten Säure und deren Salze 394.

Verhalten der schwefflichten Säure gegen Reagentien 125. — Quantitative Bestimmung der schwefflichten Säure und deren Salze 394. — Trennung derselben von der Schwefelsäure 397.

Quantitative Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze 394. — Trennung derselben von der Schwefelsäure 395.

Auffindung der Schwefelsäure in einfachen auflöslichen Verbindungen 11. — Verhalten der Schwefelsäure gegen Reagentien 68. — Auffindung der Schwefelsäure in einfachen unlöslichen Verbindungen 86. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 104. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 112. — Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure 391. — Trennung derselben von Basen in auflöslichen Verbindungen 391. — in unlöslichen Verbindungen 391. — von der Schwefelweinsäure 396. — von der Phosphorsäure 398. — von der Kieselsäure 449. — von den Fluorverbindungen 505. — von der Chromsäure 596.

Selen. Die quantitative Bestimmung des Selens ist meistentheils wie die der selenichten Säure. — Die Trennung des Selens vom Mangan 363. — vom Eisen 363. — vom Zinn 363. — vom Kobalt 363. u. 366. — vom Nickel 363. u. 366. — vom Cadmium 364. — vom Blei 364. u. 366. — vom Wismuth 364. — vom Kupfer 364. u. 366. — vom Silber 364. u. 366. — vom Quecksilber 364. — vom Tellur 369. — vom Arsenik 369. — vom Antimon 369. — vom Zinn 369. — vom Schwefel 375. — vom Chlor 512. — vom Wasserstoff 578.

Quantitative Bestimmung der selenichten Säure 361. — Trennung derselben von den Alkalien 363. — von den Erden 363. — vom Manganoxydul 363. — vom Eisenoxyd 363. — vom Zinkoxyd 363. — vom Kobaltoxyd 363. — vom Nickeloxyd 363. — vom Cadmiumoxyd 364. — vom Bleioxyd 364. — vom Wismuthoxyd 364. — vom Kupferoxyd 364. — vom Silberoxyd 364. — vom Quecksilberoxyd 364. — vom Telluroxyd 369. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 369. — von den Oxyden des Antimons 369. — von den Zinnoxyden 369. — von der Selensäure 369. — von der Phosphorsäure 399.

Quantitative Bestimmung der Selensäure 362. — Trennung derselben von andern Substanzen 363. u. 366. — von der selenichten

Säure 369. — vom Telluroxyd 369. — von den Oxyden und Säuren des Antimons und des Arseniks 369.

Silber. Die quantitative Bestimmung des Silbers in seinen Verbindungen ist meistentheils wie die des Silberoxyds. — Die Trennung desselben vom Kupfer 256. — vom Blei 256. — vom Quecksilber 262. — vom Gold 301. — vom Zinn 306. — vom Antimon 323. u. 327. — vom Arsenik 348. — vom Tellur 360. — vom Selen 364. u. 366. — vom Schwefel 374. — vom Chlor 514.

Auffindung des Silberoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 6. — Verhalten des Silberoxyds gegen Reagentien 53. — Auffindung des Silberoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 96. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Silberoxyds 254. — Trennung desselben vom Bleioxyd 255. — von den meisten übrigen Metalloxyden, so wie von den Erden und Alkalien 255. — vom Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul 265. — von den Zinnoxyden 307. — von den Oxyden des Antimons 325. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 348. — vom Telluroxyd 360. — von der selenichten Säure und der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. —von der Phosphorsäure 400.

Stickstoff. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs 528. — Trennung des Stickstoffs vom Sauerstoff 535. — vom Chlor 536. — vom Jod 536. — von der Kohle 536. — Trennung des Stickstoffgases vom Sauerstoffgas, Untersuchung der atmosphärischen Luft 551. — von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 553. — vom Kohlenwasserstoffgas 574. — Analyse stickstoffhaltiger Substanzen vermittelst chlorsauren Kali's 579. — vermittelst Kupferoxyds 584.

Auffindung der Salpetersäure in einfachen löslichen Verbindungen 12. — Verhalten der Salpetersäure gegen Reagentien 69. — Auffindung der Salpetersäure in einfachen unlöslichen Verbindungen 85. — Auffindung derselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 106. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 112. — Quantitative Bestimmung der Salpetersäure 528. — Trennung derselben von Metalloxyden 530. — von Baryterde und Strontianerde 533. — von Alkalien 533.

Quantitative Bestimmung des Cyans in Cyanverbindungen 536. — Trennung des Cyans von Metallen 536. — Untersuchung der einfachen Cyanmetalle 537. — der Doppelcyanmetalle 537. — Untersuchung der cyanichtsauren und cyansauren Verbindungen 540. — Quantitative Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure 570.

Auffindung des Ammoniaks in einfachen löslichen Verbindungen

10. — Verhalten des Ammoniaks gegen Reagentien 16. — Auffindung des Ammoniaks in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 103. — Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in ammoniakalischen Salzen 562. — Bestimmung des Wassers in Ammoniaksalzen 563. — Quantitative Bestimmung des Ammoniakgases 569. — Trennung desselben von andern Gasarten 569.

Strontian. Auffindung der Strontianerde in einfachen auflöslichen Verbindungen 9. — Verhalten der Strontianerde gegen Reagentien 20. — Auffindung der Strontianerde in einfachen unlöslichen Verbindungen 83. 84. u. 91. — Auffindung derselben in zusammengesetzten auflöslichen Verbindungen 100. — Auffindung derselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 109. u. 118. — Quantitative Bestimmung der Strontianerde 144. — Trennung derselben von der Baryterde 145. — von den Alkalien 146. — von der Kalkerde 149. — von der Talkerde 161. — von der Thonerde 170. — von der Beryllerde 173. — von der Yttererde 174. — von den Ceroxyden 175. — von der Zirconerde 176. — vom Manganoxydul 186. — vom Eisenoxyd 197. — vom Zinkoxyd 218. — vom Kobaltoxyd 227. — vom Nickeloxyd 234. — vom Cadmiumoxyd 236. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 247. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von den Oxyden des Antimons 323. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 337. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. 349. u. 351. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 392. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 407. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Oxalsäure 475. — von der Kohlensäure 480. — von der Borsäure 484. — von der Salpetersäure 533.

Tantal. Quantitative Bestimmung der Tantalsäure 456. — Trennung derselben von den meisten Oxyden 457. — vom Zinnoxyd 457. — vom Eisenoxyd 457. — von der Wolframsäure 457. — von der Yttererde 459. — vom Uranoxyd 459. — von der Kieselsäure 459.

Tellur. Die quantitative Bestimmung des Tellurs geschieht meistentheils wie die des Telluroxyds. Die Trennung des Tellurs von den meisten Metallen 359. u. 360. — vom Gold 361. — vom Zinn 361. — vom Antimon 361. — vom Arsenik 361. — vom Selen 369. — vom Schwefel 375. — vom Wasserstoff 578.

Quantitative Bestimmung des Telluroxyds 358. — Trennung desselben von den Alkalien 359. — von den Erden 359. — vom Mangan-

ganoxydul 359. — vom Eisenoxyd 359. — vom Zinkoxyd 359. — vom Kobaltoxyd 359. — vom Nickeloxyd 359. — von den Uranoxyden 359. — vom Cadmiumoxyd 360. — vom Bleioxyd 360. — vom Wismuthoxyd 360. — vom Kupferoxyd 360. — vom Silberoxyd 360. — vom Quecksilberoxyd 360. — von der selenichten Säure 369. — von der Selensäure 369. — von der Schwefelsäure 391.

Titan. Quantitative Bestimmung der Titansäure. — Trennung derselben von den Zinnoxyden 311. — von den Quecksilberoxyden 311. — vom Silberoxyd 311. — vom Kupferoxyd 311. — vom Wismuthoxyd 311. — vom Bleioxyd 311. — vom Cadmiumoxyd 311. — vom Kobaltoxyd 312. — vom Zinkoxyd 312. — vom Manganoxydul 312. — von den Eisenoxyden 313. — vom Eisenoxydul 313. — vom Eisenoxyd 313. — von der Zirconerde 314. — von den Ceroxyden 315. — von der Yttererde 315. — von der Beryllerde 315. — von der Thonerde 315. — von der Talkerde 315. — von der Kalkerde 315. — von der Strontianerde 315. — von der Baryterde 315. — von den Alkalien 315. — von den Oxyden des Antimons 324. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. — von der Schwefelsäure 391. — von der Kieselsäure 451.

Uran. Quantitative Bestimmung der Uranoxyde 244. — Trennung derselben vom Wismuthoxyd 246. — vom Bleioxyd 246. — vom Cadmiumoxyd 246. — vom Nickeloxyd 246. — vom Kobaltoxyd 246. — vom Zinkoxyd 246. — vom Eisenoxyd 247. — vom Manganoxydul 247. — von der Thonerde 247. — von der Talkerde 247. — von der Kalkerde 247. — von der Strontianerde 247. — von der Baryterde 247. — von den Alkalien 248. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von den Oxyden des Antimons 324. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. — vom Telluroxyd 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 402. — von der Tantalsäure 459.

Wasserstoff. Quantitative Bestimmung des Wasserstoffgases 541. — Trennung desselben vom Sauerstoffgas 541. — vom Stickstoffgas 551. — vom Sauerstoffgas und Stickstoffgas 553. — Trennung des Wasserstoffs vom Chlor 569. — vom Brom 569. — vom Jod 570. — vom Cyan 570. — von der Kohle 570. — vom Phosphor 576. — vom Schwefel 576. — vom Selen 578. — vom Tellur 578. — vom Arsenik 578. — Analyse wasserstoffhaltiger Substanzen vermittelst chlorsauren Kali's 579. — vermittelst Kupferoxyds 584

Quantitative Bestimmung des Wassers 554. — in Salzen, welche sich beim Erhitzen oxydiren 553. — welche Kohlensäure anziehen

553. — Bestimmung des Krystallisationswassers in Salzen 556. — des mechanisch eingeschlossenen Wassers 557. — in Salzen, die sich durch die Hitze zersetzen 558. — in Säuren 559. — in Basen 561.

Auffindung des Ammoniaks in einfachen löslichen Verbindungen 10. — Verhalten des Ammoniaks gegen Reagentien 16. — Auffindung des Ammoniaks in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 103. — Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in ammoniakalischen Salzen 562. — Bestimmung des Wassers in Ammoniaksalzen 563. — Quantitative Bestimmung des Ammoniakgases 569. — Trennung desselben von andern Gasarten 569.

Wismuth. Die quantitative Bestimmung des Wismuths ist meistentheils wie die des Wismuthoxyds. — Die Trennung des Wismuths vom Schwefel 373.

Auffindung des Wismuthoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 5. — Verhalten des Wismuthoxyds gegen Reagentien 47. — Auffindung des Wismuthoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 97. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 108. — Quantitative Bestimmung des Wismuthoxyds 241. — Trennung desselben vom Bleioxyd 243. — vom Cadmiumoxyd 244. — vom Nickeloxyd 244. — vom Kobaltoxyd 244. — vom Zinkoxyd 244. — vom Eisenoxyd 244. — vom Manganoxydul 244. — von den Erden 244. — von den Alkalien 244. — von den Uranoxyden 246. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 269. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 311. — von den Oxyden des Antimons 326. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 341. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 348. — vom Telluroxyd 360. — von der selenichten Säure 365. — von der Schwefelsäure 392. — von der Phosphorsäure 399 u. 402. — von der Kohlensäure 476. — von der Salpetersäure 531.

Wolfram. Quantitative Bestimmung der Wolframsäure 331. — Trennung derselben von den meisten andern Oxyden 332. — von den Alkalien und Erden 332. — von der Tantalsäure 457.

Yttrium. Quantitative Bestimmung der Yttererde 173. — Trennung derselben von der Beryllerde 173. — von der Thonerde 173. — von der Talkerde 174. — von der Kalkerde 174. — von der Strontianerde 174. — von der Baryterde 174. — von den Alkalien 174. — von den Ceroxyden 174. — von der Zirconerde 177. — vom Manganoxydul 180. — vom Eisenoxyd 195. — vom Zinkoxyd 216. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom

Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 315. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 404. — von der Tantalsäure 459.

Zink. Die quantitative Bestimmung des Zinks in seinen Verbindungen ist wie die des Zinkoxyds. — Die Trennung des Zinks vom Schwefel 371. u. 386.

Auffindung des Zinkoxyds in einfachen auflöslichen Verbindungen 8. — Verhalten des Zinkoxyds gegen Reagentien 32. — Auffindung des Zinkoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 82. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 99. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 110. — Quantitative Bestimmung des Zinkoxyds 209. — Trennung desselben vom Eisenoxyd 212. — vom Manganoxydul 212. — von der Zirconerde 216. — von den Ceroxyden 216. — von der Yttererde 216. — von der Beryllerde 216. — von der Thonerde 216. — von der Talkerde 217. — von der Kalkerde 217. — von der Strontianerde 218. — von der Baryterde 218. — von den Alkalien 218. — vom Kobaltoxyd 222. — vom Nickeloxyd 232. — vom Cadmiumoxyd 235. — vom Bleioxyd 241. — vom Wismuthoxyd 244. — von den Uranoxyden 246. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 312. — von den Oxyden des Antimons 324. u. 326. — von der Chromsäure und dem Chromoxyd 338. — von der arsenichten Säure und der Arseniksäure 347. u. 349. — vom Telluroxyde 359. — von der selenichten Säure 363. — von der Selensäure 364. — von der Schwefelsäure 391. — von den andern Säuren des Schwefels 395. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 415. — von der Salpetersäure 532.

Zinn. Die quantitative Bestimmung des Zinns in seinen Verbindungen ist meistentheils wie die der Zinnoxyde. — Die Trennung von den meisten Metallen 306. — vom Gold 306. — vom Platin 306. — vom Antimon 329. — vom Arsenik 352. — vom Schwefel 374. — vom Chlor 510.

Auffindung des Zinnoxyduls in einfachen löslichen Verbindungen 7. — Verhalten des Zinnoxyduls gegen Reagentien 62. — Auffindung des Zinnoxyduls in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 107. — Quantitative Bestimmung des Zinnoxyduls 304. — Trennung desselben vom Zinnoxyd 308. — Die Trennung von den übrigen Substanzen ist wie die des Zinnoxyds von denselben.

Auffindung des Zinnoxyds in einfachen löslichen Verbindungen 7. — Verhalten des Zinnoxyds gegen Reagentien 64. — Auffindung des Zinnoxyds in einfachen unlöslichen Verbindungen 81. — Auffindung desselben in zusammengesetzten löslichen Verbindungen 94. — Auffindung desselben in zusammengesetzten unlöslichen Verbindungen 107. — Quantitative Bestimmung des Zinnoxyds 304. — Trennung desselben vom Goldoxyd 306. — vom Platinoxyd 306. — Quecksilberoxyd 306. u. 307. — vom Silberoxyd 306. u. 307. — vom Kupferoxyd 306. u. 307. — vom Wismuthoxyd 306. u. 307. — vom Bleioxyd 306. u. 307 — vom Cadmiumoxyd 306. u. 307. — vom Nickeloxyd 306. u. 307. — vom Kobaltoxyd 306. u. 307 — vom Zinkoxyd 306. u. 307. — vom Eisenoxyd 306. u. 307. — vom Manganoxydul 306. u. 307. — von den Erden 306. u. 307. — on den Alkalien 306. u. 307. — vom Zinnoxydul 308. — von den Oxyden des Antimons 329. — von den arsenichten Säure und der Arseniksäure 352. — von der Schwefelsäure 391. — von der Phosphorsäure 400. — von der Kieselsäure 453. — von der Tantalsäure 457.

Zirconium. Quantitative Bestimmung der Zirconerde 175. Trennung derselben von den Ceroxyden 176. — von der Yttererde 176. — von der Beryllerde 176. — von der Thonerde 176. — von der Talkerde 176. — von der Kalkerde 176. — von der Strontianerde 176. — von der Baryterde 176. — von den Alkalien 176. — vom Manganoxydul 180. — vom Eisenoxyd 194. — vom Zinkoxyd 216. — vom Kupferoxyd 252. — vom Silberoxyd 255. — vom Quecksilberoxyd 263. — von den Zinnoxyden 307. — von der Titansäure 314. — von der Schwefelsäure 391.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin.

00033464

Due Date

Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 21 October, 2015